

83

6s²6p³

208,9804

Bi

Ю. М. Юхин
Ю. И. Михайлов

ХИМИЯ ВИСМУТОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ

Ю. М. ЮХИН, Ю. И. МИХАЙЛОВ

ХИМИЯ ВИСМУТОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

Ответственный редактор
доктор химических наук, профессор Е. Г. Аввакумов



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2001

УДК 541.17:541.124:546.87:66.093.8:542.61:669.763:661.887
ББК 24.125
Ю 94

Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. — 360 с.

В монографии систематизированы и обобщены литературные данные и экспериментальные результаты авторов, касающиеся химии соединений висмута и материалов на их основе. Рассмотрены физические и химические свойства висмута и его основных соединений, распространение висмута в природе, его минералы, месторождения висмутовых руд и их переработка, производство и потребление висмута. Приведены сведения о химии водных растворов солей висмута, включая гидролиз и комплексообразование висмута в растворах. Особое внимание уделено гидрометаллургии висмута с получением его соединений высокой чистоты, в том числе приготовлению растворов висмута, извлечению, концентрированию и очистке висмута гидролизом, экстракцией его из растворов катионообменными, нейтральными и анионообменными экстрагентами, ионообменному извлечению висмута. Подробно обсуждается химия соединений висмута — оксидов, нитратов, карбонатов, сульфатов, перхлоратов, галогенидов, карбоксилатов, алкоголятов, β -дикетонатов и др. Впервые систематизированы сведения о химии висмутовых материалов — электротехнических, твердых электролитов, катализаторов, люминофоров, фармацевтических, фотографических, ионообменных, косметических, пигментов, стекол и др. Рассмотрены перспективы применения висмутовых материалов в разных областях практики.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников, связанных с исследованием и применением соединений висмута и материалов на их основе.

Рецензенты

д-р хим. наук, профессор В. Л. Богатырев,
канд. хим. наук В. А. Пушнякова

ВВЕДЕНИЕ

Соединения висмута и материалы на их основе известны с глубокой древности и в настоящее время привлекают все большее внимание в научных исследованиях и практике. Сведения об их химии рассредоточены в многочисленных публикациях, в ряде случаев труднодоступных, что затрудняет их использование специалистами. В книге на основании анализа, систематизации и обобщения литературных данных представлено современное состояние указанной области науки и практики.

Глава 1 содержит последние уточненные данные о физических и химических свойствах висмута, его основных соединениях, областях применения, распространении в природе, минералах, основных генетических типах и месторождениях за рубежом и в России, способах извлечения из руд и концентратов, химической чистоте выпускаемого промышленностью висмута, мировом потреблении висмута и его соединений.

Глава 2 посвящена химии водных растворов висмута. Рассматривается исходное состояние ионов металла в растворах. Приведены данные по константам образования гидроксокомплексов и константам гидролиза ионов висмута и методам их определения. Особое внимание уделено образованию полиядерных форм гидроксокомплексов висмута, а также его комплексообразованию в водных растворах с различными галоген-, азот-, серо- и кислородсодержащими лигандами.

Глава 3 включает анализ исследований гидрометаллургических процессов получения соединений висмута из металла. Впервые систематизированы данные о растворимости висмута и его соединений в растворах минеральных кислот и в среде комплексообразователей. Выявлены экологически безопасные способы получения растворов солей висмута. Рассмотрена химия процессов гидрометаллургического, экстракционного и сорбционного извлечения висмута. Особое внимание уделено очистке висмута при гидрометаллургической переработке его концентратов с получением соединений высокой чистоты.

Глава 4 содержит анализ литературных данных о наиболее широко изученных и применяемых на практике неорганических (нитраты, карбонаты, галогениды, перхлораты, сульфаты, хроматы, фосфаты, простые и сложные оксиды — германаты, купраты и др.) и органических (цитраты, формиаты, галлаты, салицилаты, ацетаты, оксалаты, трибромфеноляты и др.) соединениях висмута. Впервые систематизированы имеющиеся к настоящему времени сведения об их физико-химических свойствах и

способах синтеза. Особое внимание уделено, наряду с традиционным керамическим способом, новым подходам к синтезу сложных оксидных соединений висмута с использованием реакций гидролиза, реакций типа твердое — раствор.

Глава 5 посвящена химии висмутовых материалов. Здесь представлены уже сформировавшиеся области практического использования висмута. Каждый раздел этой главы предваряет сжатая информация о соответствующем виде материалов в целом, а затем приводятся сведения о последних (10—15 лет) публикациях, касающихся висмута. Ограниченный объем книги не позволил дать исчерпывающего анализа, с учетом исторического аспекта, по каждому виду материалов. Но зато представлена достаточно полная библиография современного этапа исследований, обратившись к которой заинтересованный читатель может отыскать информацию о предшествующих работах.

Представленная вниманию читателей монография написана при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 98-03-46041. Авторы пользуются случаем выразить благодарность фонду за решение об оказании поддержки. Авторы благодарят Н. М. Найденко и Л. Б. Любимову за большую помощь, оказанную при подготовке рукописи к печати, а также В. А. Пушнякову за активную помощь в проведении научно-информационного поиска. Авторы признательны В. К. Богатыреву, просмотревшему монографию и сделавшему ряд замечаний по тексту.

ГЛАВА 1 ВИСМУТ В ПРИРОДЕ И ТЕХНОЛОГИИ

1.1. Физические и химические свойства висмута

Висмут (Bismuthum) Bi, химический элемент 5 группы, атомный номер 83, относительная атомная масса ($^{12}\text{C} = 12,0000$) 208,9804.

Висмут впервые упоминается в 15 веке. Первооткрыватель неизвестен. Химическую индивидуальность висмута установил в 1739 г. И. Потт. Физические и химические свойства висмута приведены в [1—6].

Висмут относится к металлам. Температура плавления 544,5 К, температура кипения 1833 ± 5 К. Энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 10,48$ кДж/моль. Энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 179,1$ кДж/моль.

В изломе висмут имеет грубозернистое строение, но при температуре 225—250 °С он может быть подвергнут пластической деформации. Висмут является самым диамагнитным металлом, наиболее плохо проводит тепло, а при температуре ниже 7 К обладает свойствами сверхпроводника. При плавлении резко возрастают электропроводность и плотность висмута, последняя достигает $10,55$ г/см³, что связывают с наличием ковалентных связей в кристаллическом висмуте и их отсутствием в расплаве.

Термодинамические свойства висмута приведены в табл. 1.1.

Физические свойства висмута следующие:

Плотность, кг/м³: 9800 (293 К); 9747 (544 К (тв)); 10072 (544 К (ж)); 10022 (573 К); 9910 (673 К); 9660 (873 К); 9400 (1073 К)

Мольный объем, см³: 21,44

Таблица 1.1

Термодинамические свойства висмута (при 298,15 К, 0,1 МПа)

Состояние	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(К·моль)	C_p , Дж/(К·моль)
Твердое	0	0	16,74	25,52
Газообразное	207,1	168,2	187,005	20,786

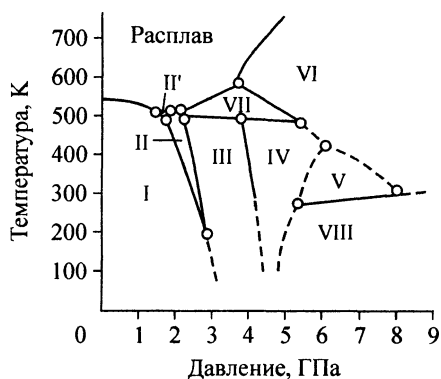


Рис. 1.1. Диаграмма состояния висмута при высоких давлениях.

Штриховые линии — приблизительные границы областей существования фаз [6].

Электрическое сопротивление, Ом·м: $106,8 \cdot 10^{-8}$ (273 К)

Удельная магнитная восприимчивость, м³/кг: $-1,684 \cdot 10^{-8}$ (тв.)

При обычных условиях висмут имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку (α -модификация), но при высоких давлениях, как следует из диаграммы состояния (рис. 1.1), образуется еще ряд модификаций (табл. 1.2). Так, α -модификация (I) при давлении 2,57 ГПа и 25 °С переходит в моноклинную (II), при 2,72 ГПа — в (III), при 4,31 — в (IV), около 5 — в (V), при 7,74 — в кубическую (VI) и при 30 ГПа — в (IX) [6].

Теплопроводность, Вт/(м·К): 7,87 (300 К)

Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К):

$1,23 \cdot 10^{-4}$ (293 К); $1,42 \cdot 10^{-4}$ (544 К (ж)); $1,75 \cdot 10^{-4}$ (1273 К)

Давление пара, Па: 133,3 (1193 К); 13330 (1598 К); 53320 (1773 К)

Температурный коэффициент линейного расширения, 1/К: $1,33 \cdot 10^{-5}$

Объемное расширение при затвердевании, %: 3,32

Поверхностное натяжение, Н/м: 0,376 (573 К); 0,363 (773 К); 0,344 (1053 К)

Модуль упругости при растяжении, кг/мм²: 3220

Модуль сдвига, кг/мм²: 1260

Твердость по Бринеллю, МПа: 93

Таблица 1.2

Характеристика некоторых кристаллических модификаций висмута [6]

Показатель	Модификация			
	I	II	VI	VII
Кристаллическая решетка	Ромбоэдрическая	Моноклинная	Кубическая	Тетрагональная
Пространственная группа	$R3m$	$C2m$	$Im3m$	—
Параметры:				
<i>a</i> , нм	0,4746	0,6674	0,3800	0,657
<i>b</i> , нм	—	0,6117	—	—
<i>c</i> , нм	—	0,3304	—	0,568
угол, град.	57,23 (α)	110,33 (β)	—	—
Число формульных единиц в ячейке	2	4	2	8

Таблица 1.3

Основные изотопы висмута

Нуклид	Атомная масса	Распространенность в природе, %	Период полураспада $T_{1/2}$	Тип; энергия распада, МэВ	Ядерный спин I	Ядерный магнитный момент μ	Примечание
^{206}Bi	205,978478	0	6,243 дня	$\Xi(3,761); \gamma$	6+	+4,56	Метка
^{207}Bi	206,987446	0	32,3 года	$\Xi(2,40); \gamma$	9/2-	4,10	
^{208}Bi	207,979717	0	$3,68 \cdot 10^5$ лет	$\Xi(2,878); \gamma$	5+		
^{209}Bi	208,980347	100	Стабильный		9/2-	+4,110	ЯМР
$^{210\text{m}}\text{Bi}$		0	$3 \cdot 10^6$ лет	$\alpha(4,96); \beta^-; \gamma$	9-		
^{210}Bi	209,984095	След	5,01 дня	$\beta^-(1,16); \alpha$	1-	-0,044	Метка

Ядерные свойства висмута характеризуются следующими параметрами:

Сечение захвата тепловых электронов, барн	0,034
Число изотопов (с учетом ядерных изомеров)	35
Диапазон изотопных масс	190 $\rightarrow$ 215
ЯМР	^{209}Bi
Относительная чувствительность ($^1\text{H} = 1,00$)	0,13
Восприимчивость ($^{13}\text{C} = 1,00$)	777
Гиромангнитное отношение, рад/(Тл·с)	$4,2986 \cdot 10^7$
Квадрупольный момент, м^2	$-0,4 \cdot 10^{-28}$
Частота ($^1\text{H} = 100$ МГц; 2,3488 Тл), МГц	16,069
Стандарт	KBiF_6

Свойства основных изотопов висмута приведены в табл. 1.3.

Электронная оболочка висмута имеет параметры:

Основное электронное состояние	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Терм	$^4_{5/2}$
Сродство к электрону ($\text{M} \rightarrow \text{M}^-$), кДж/моль	91,3

Электронная конфигурация висмута $s^2 p^3$ и его степени окисления равны -3 , $+3$ и $+5$. Вследствие особой устойчивости конфигурации $6s^2$ для висмута наиболее характерна степень окисления $+3$.

Характеристики атомного спектра и энергии ионизации висмута приведены в табл. 1.4, 1.5 соответственно.

Химические свойства висмута следующие. Это хрупкий металл с серебристым блеском, розоватый в обычных условиях. Устойчив к действию кислорода. Образует основной оксид. В концентрированной азотной кислоте пассивируется, а с разбавленной дает нитрат, т.е. ведет себя как металл.

Таблица 1.4

Основные линии в атомном спектре висмута

Длина волны, нм	Форма
202,121	1
206,170	1
211,026	1
223,061 (АА)	1
289,798	1
306,772	1

Таблица 1.5

Энергии ионизации висмута, кДж/моль

Процесс ионизации	Энергия ионизации
1. $M \rightarrow M^+$	703,2
2. $M^+ \rightarrow M^{2+}$	1610
3. $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	2466
4. $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$	4372
5. $M^{4+} \rightarrow M^{5+}$	5400
6. $M^{5+} \rightarrow M^{6+}$	8520
7. $M^{6+} \rightarrow M^{7+}$	(10300)
8. $M^{7+} \rightarrow M^{8+}$	(12300)
9. $M^{8+} \rightarrow M^{9+}$	(14300)
10. $M^{9+} \rightarrow M^{10+}$	(16300)

Радиус, пм: Bi^{5+} — 74, Bi^{3+} — 96, ковалентный — 152, атомный — 155, ван-дер-ваальсов — 240. Электроотрицательность, эВ: 2,02 (по Полингу), 1,67 (по Оллреду), 4,69 (абсолютная). Эффективный заряд ядра: 6,30 (по Слейтеру), 13,34 (по Клименте), 16,90 (по Фрезе—Фишеру). В ряду напряжений висмут располагается после водорода. Электрохимические характеристики висмута приведены в табл. 1.6, а характеристики связей висмута с другими элементами — в табл. 1.7.

В ряду N–P–As–Sb–Bi происходит монотонное возрастание радиусов атомов и уменьшение электроотрицательности. Сумма первых трех потенциалов ионизации также уменьшается в этом ряду, что свидетельствует об увеличении стабильности степени окисления +3. Состояние со степенью окисления +5 для висмута заметно менее устойчиво, чем для сурьмы, что объясняется наличием неподеленной пары 6s-электронов, проникающих под двойной экран $4f^{14}$ — $5d^{10}$ -орбиталей. Поведение висмута в различных степенях окисления характеризуется данными табл. 1.8. В указанном ряду отчетливо наблюдается усиление металлических признаков простых веществ. Неметаллические модификации висмута неизвестны.

Устойчивость металлов по отношению к висмуту: молибден до 1383 К; тантал до 1173; хром до 1005; бериллий до 773; ниобий до 755; алюминий до 573; никель и сплавы на его основе до 544 К.

Висмут существенно отличается по структуре от типичных металлов и поэтому чаще образует с ними эвтектику при температурах, К: медь — 543, марганец — 541, магний — 533, цинк — 527, платина — 539, олово — 472. При этом растворимость этих металлов в висмуте составляет, %: медь — 0,2, марганец — 0,6, магний — 0,54, цинк — 2,7, платина — 1,0, олово — 42,0.

Таблица 1.6

Стандартный потенциал восстановления висмута E° , В

Степень окисления	V	III	0	—III
Потенциал		≈ 2	$\frac{0,317}{-0,97}$	
Состояние висмута	Bi^{5+}	Bi^{3+}	Bi	BiH_3

Биологическая роль висмута указана в [1]. Содержание висмута в человеческом организме составляет: мышечная ткань — $0,32 \cdot 10^{-5} \%$; костная ткань — менее $0,2 \cdot 10^{-4} \%$; кровь — $\sim 0,016$ мг/л. Ежедневный прием с пищей $0,005$ — $0,02$ мг. Содержание в организме среднего человека (масса тела 70 кг) невелико, но точные данные отсутствуют. Данные о токсической и летальной дозах также отсутствуют.

Висмут может быть получен высокой степени чистоты (табл. 1.9).

Таблица 1.7

Длина и энергия связей
висмута

Ковалентная связь	r , пм	E , кДж/моль
Bi—H	д.о.	194
Bi—C	230	143
Bi—O	232	339
Bi—F	235	314
Bi—Cl	248	285
Bi—Bi	309	200

Таблица 1.8

Состояния окисления висмута

Состояние	Соединения
Bi ^{-III}	BiH ₃
Bi ^I	Bi ⁺ -катионные кластеры Bi ₃ ⁺ , Bi ₅ ³⁺ , Bi ₉ ⁵⁺ и т.д.
Bi ^{III}	Bi ₂ O ₃ , Bi(OH) ₃ , Bi ³⁺ (aq), BiOCl, BiF ₃ , BiCl ₃ , и т.д. [BiBr ₆] ³⁻ , соли
Bi ^V	Bi ₂ O ₅ (неустойчив), [Bi(OH) ₆] ⁻ (aq), NaBiO ₃ , BiF ₅ , KBiF ₆

1.2. Области применения висмута и его соединений

Висмут и его соединения известны с глубокой древности и в настоящее время широко используются в практике. По прогнозам специалистов, к 2000 г. мировое потребление висмута и его соединений составит 5 — 6 тыс. т в год, в том числе, %: в медицине ~ 45 , в легкоплавких сплавах ~ 20 , в металлургии ~ 15 , в косметике ~ 10 , в катализаторах ~ 5 , в других областях 5 .

Наибольшее применение в медицине находят соли висмута бензойнокислого Bi(C₆H₅COO)₃ (бисмутит), лимоннокислого BiC₆H₅O₇, основного галловокислого Bi(OH)₂C₇H₅O₇ (дерматол), основного салициловокислого BiOC₇H₄O₃ (бисантол), основного винновокислого Bi(OH)₂Bi(OH)C₄H₃O₆ (бисмоверол), основного трибромфенолята Bi₂O₃·Bi(OH)C₁₂H₄Br₆O₂ (ксероформ) и др. Среди них особое место занимают в последнее время цитрат и салицилат висмута, являющиеся основными компонентами лекарственных препаратов для лечения язвенных болезней желудка и двенадцатиперстной кишки (де-нол, трибимол, десмол, телен, пилорид и др.). Соединения висмута (оксид) предложено также добавлять в специальные пластики для зубных протезов, а оксохлорид — при приготовлении медицинских капиллярных трубок. Добавки

Содержание примесей в висмуте

Марка	Висмут, %, не менее	Содержание примесей,								
		Свинец	Цинк	Железо	Сурьма	Медь	Серебро	Мышьяк	Теллур	Кобальт
Ви0000	99,9999	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-6}$
Ви000	99,999	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$
Ви00	99,98	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	$3 \cdot 10^{-5}$
Ви0	99,97	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ви1	97,7	2,0	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Ви2	96,5	3,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—

Примечание. По соглашению потребителя и изготовителя в висмуте марки Ви1 допускается содержание

позволяют обнаруживать рентгеновские лучи, являются нетоксичными, неканцерогенными, хорошо смешиваются с полимером и при этом нет опасности их выщелачивания. В последние годы лечение на основе соединений висмута сделало определенные успехи, и использование этих лекарственных препаратов растет в США, Китае, Индии, России.

В металлургии добавки висмута к сталям в количестве 0,15—0,4 % улучшают их механическую обработку в связи с тем, что частицы висмута, равномерно распределенные в сплаве, при контакте с режущим инструментом плавятся и смазывают его. При этом облегчаются удаление стружки, отвод избытка тепла, что позволяет увеличивать скорость вращения. Для этих целей, наряду с висмутом, могут быть использованы также селен, теллур, сплав висмута со свинцом. Часто стоимость является определяющей, но с точки зрения безопасности, нетоксичности висмут предпочтительней.

Подобно сталям добавки 0,2—0,6 % Вi к сплавам на основе алюминия улучшают их механическую обработку, а добавка 0,2—0,4 % Вi к алюминиймагниевым сплавам предотвращает их растрескивание при вальцевании. Добавки висмута в последнее время также используют в медных сплавах вместо свинца при изготовлении осветительных приборов. При добавлении висмута к бронзам удастся существенно повысить их литейные свойства и коррозионную стойкость, а к меди — получать отливки с мелкозернистой структурой. В автомобильной и станкостроительной промышленности введение 0,002—0,005 % Вi улучшает характеристики чугунных отливок — увеличивает сопротивление износу и удваивает их жизнь, существенно сокращает дорогостоящий цикл прокаливания стали и деталей из чугуна при их ковке. Добавка 0,005 % Вi при получении шаровидных графитовых отливок улучшает ударное сопротивление и пластичность.

Таблица 1.9

по ГОСТ 10928-75

%, не более									Сумма примесей, %, не более
Кадмий	Марганец	Ртуть	Молибден	Никель	Олово	Хром	Золото	Индий	
$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$
$9 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-2}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,5

свинца не более 2,5 %, в висмуте марки Ви2 — содержание серебра не более 0,45 %.

Висмут образует сплавы с одним или несколькими металлами: сурьмой, кадмием, индием, галлием, свинцом, оловом и др., которые плавятся при относительно низких температурах. Широко используется в технике сплав Вуда, содержащий, %: висмута — 50; свинца — 25; олова — 12,5; кадмия — 12,5; температура плавления его составляет 68 °С. Сплав Гутри, содержащий, %: висмута — 14; олова — 7; свинца — 7; ртути — 7,2; имеет температуру плавления 45 °С. Меняя состав (табл. 1.10), можно получить сплавы, удовлетворяющие разнообразным требованиям.

Легкоплавкие сплавы на основе висмута широко используются в противопожарных и сигнальных устройствах, в ваннах для закалки и отпуска металлических изделий: инструментов, шарниров цепей, специальной стальной ленты и т.д. При затвердевании висмут и сплавы с высоким его содержанием увеличиваются в объеме, а сплавы с низким содержанием уменьшаются. В результате удается подобрать состав сплава таким образом, что он не меняет объем при затвердевании. Так, сплав, содержащий 55 % висмута и 45 % свинца, не дает усадки при застывании, что позволяет изготавливать отливки особой точности. Сплавы на основе висмута используются при получении зубоорудных отливок в гипсовых формах, а также как легкоплавкие припои для электронной техники, чувствительной к высоким температурам. Для спайки стекла с металлом используется сплав, содержащий, %: Bi — 37,5, Pb — 50 и Sn — 12,5.

Сплав висмута с марганцем (77 % Bi, 23 % Mn) используется для изготовления мощных постоянных магнитов, сплав состава 88 % Bi и 12 % Sb — для изготовления быстродействующих усилителей и выключателей, а сплав, содержащий 10 % Bi и 90 % Ag, предложено использовать при изготовлении электрических контактов. Использование таких контактов в строительной и автомобильной промышленности

Таблица 1.10

Составы и температуры плавления некоторых легкоплавких висмутовых сплавов [3]

Состав, %					Температура плавления, °С
Bi	Pb	Sn	Cd	Прочие	
44,70	22,60	8,30	5,30	19,10 In	33
49,00	18,00	12,00	—	21,00 In	44
50,00	26,70	13,30	10,00	—	55
50,50	27,80	12,40	9,30	—	55–59
50,00	34,50	9,30	6,20	—	55–64
42,50	37,70	11,30	8,50	—	55–76
50,72	30,91	14,97	3,40	—	55–70
35,10	36,40	19,06	9,44	—	55–87
51,60	40,20	—	8,20	—	77
52,50	32,00	15,50	—	—	87
56,00	22,00	22,00	—	—	81–90
67,00	16,00	17,00	—	—	81–134
33,33	33,34	33,33	—	—	87–128
54,00	—	26,00	20,00	—	88
48,00	28,50	14,50	—	9,00 Sb	88–212
55,50	44,50	—	—	—	110
56,00	—	40,00	—	4,00 Zn	116
58,00	—	42,00	—	—	124
40,00	—	60,00	—	—	124–156
60,00	—	—	40,00	—	130
100,00	—	—	—	—	271
—	100,00	—	—	—	327
—	—	100,00	—	—	232
—	—	—	100,00	—	321
—	—	—	—	100,00 Sb	630
—	—	—	—	100,00 In	155
—	—	—	—	100,00 Zn	419

существенно повышает сопротивление износу и устраняет возможность образования электрической дуги при больших нагрузках.

Химическая стойкость висмута, способность рассеивать тепловые нейтроны, широкая область температур, в которой он находится в жидком состоянии ($T_{\text{пл}} = 271^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} = 1560^\circ\text{C}$), позволяют широко использовать в ядерной технике его сплав с ураном. Уран выполняет в данном сплаве функцию горючего, а висмут — жидко-металлического теплоносителя. При этом удастся при низких давлениях достичь необ-

ходимых температур, непрерывно очищать ядерное горючее от продуктов деления и использовать в качестве горючего вместо урана торий.

Сплав висмута с теллуром состава Bi_xTe_y используется в холодильниках и термогенераторах, с сурьмой и теллуром (BiSbTe_3) — в солнечных термоэлектрических генераторах в качестве термоэлемента, с серебром и цезием (BiAgCs) — в фотоумножителях в виде фотокатода, с серебром и серой (BiAgS_2) — в полупроводниковых приборах. На образовании тугоплавких соединений состава Ca_3Bi_2 и Mg_3Bi_2 основан процесс выделения висмута из расплава черногого свинца. Этот процесс широко используется в пирометаллургии для извлечения висмута из свинцовых, медных, оловянных и вольфраммолибденовых концентратов.

Висмут находит широкое применение и в электрохимической промышленности. Так, небольшие (0,2 %) добавки висмута к олову позволяют сохранять кристаллическую решетку олова от разрушения при низких температурах, и это используется при получении соответствующих гальванопокрытий. Висмут входит также в состав сплава для облицовки двигателей внутреннего сгорания, работающих в условиях Крайнего Севера. Ведутся исследования по применению висмута в самозаряжающихся гальванических элементах и высокоэнергетических элементах, способных использоваться при высоких рабочих температурах.

В электронной промышленности из соединений висмута наиболее широко используется его оксид, небольшие добавки которого (от следовых до 10 %) существенно улучшают характеристики керамических материалов. Так, при синтезе керамических материалов добавки оксида висмута позволяют снизить температуру процесса с 1400 до 1120 °С. Широко ведутся также исследования по синтезу висмутсодержащих оксидных сверхпроводников.

При производстве пластмасс добавка соединений висмута придает последним огнестойкость и препятствует образованию дыма при горении. При этом необходимые добавки оксокарбоната или оксида висмута составляют всего не более 1 %, в то время как добавки оксида сурьмы (основного конкурента) требуется в данном случае не менее 6 %. Другим преимуществом в применении висмута является стабильность полученных материалов во времени, нетоксичность его соединений и неагрессивность по отношению к технологическому оборудованию.

В химической промышленности в процессе производства акрилонитрила и акролеина широко используются висмутмолибденовые катализаторы. Кроме того, небольшие добавки соединений висмута входят в состав красок, улучшая их сушильные свойства, а также синтетических вулканизированных резин.

Соединения висмута, главным образом оксохлорид, широко используются в косметике в качестве перламутрового пигмента при изготовлении помады, лака для ногтей, теней. Оксохлорид висмута в последнее время также широко распространен при изготовлении пластиков. Оксид висмута используют в свою очередь для окрашивания стекла и в производстве покрытий, поглощающих ультрафиолетовое излучение

и тепло. Основным преимуществом соединений висмута является их нетоксичность, что позволяет заменить пигменты на основе кадмия на висмутванадатные, которые имеют желтый или зеленый цвет.

В этом разделе перечислены известные и традиционно сложившиеся области практического применения висмута и его соединений, которые упоминаются в литературе [1—9]. Экспериментальные данные по строению и физико-химическим свойствам металлических и некоторых оксидных материалов в жидком и кристаллическом состоянии обобщены в монографии [10]. Состояние исследований в области химии висмутовых материалов за последние 10—15 лет отражено в главе 5 настоящей монографии.

1.3. Сырьевые источники висмута

Содержание висмута в земной коре $4,8 \cdot 10^{-6} \%$ (по массе), в морской воде — $(4,0—5,1) \cdot 10^{-12} \%$, и его относят к редким металлам [1, 7]. В природе он встречается как в самородном виде, так и в виде соединений. Наиболее распространенные среди них — висмутин Bi_2S_3 или висмутовый блеск, козалиит $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$, тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, виттихенит Cu_3BiS_3 , а также продукты окисления первичных минералов — бисмит Bi_2O_3 и висмутит $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Висмут не образует богатых чисто висмутовых месторождений и встречается обычно в свинцовых, медных, оловянных, вольфраммолибденовых и железных рудах. Вследствие этого его стараются выделить в отдельные висмутовые полиметаллические концентраты, которые предложено перерабатывать как по пирометаллургическим схемам с получением висмута в виде металла, так и по гидрометаллургическим схемам с получением его соединений [3—5].

Висмутосодержащие концентраты получают при обогащении свинцово-цинковых, медных, оловянно-вольфрамовых руд на обогатительных фабриках соответствующих подотраслей, и доля этих источников в мировом производстве висмута составляет соответственно, %: 35—50, 25—30 и 20—25 [11], содержание висмута в свинцовых концентратах составляет обычно 0,007—0,4 %, а в медных — 0,003—0,1 %. В висмутовых концентратах после обогащения его содержание составляет обычно 0,1—0,6 %, но в некоторых случаях может достигать 5 % и более.

Генетические типы промышленных висмутосодержащих месторождений приведены в табл. 1.11 [5], а геолого-промышленная характеристика основных месторождений висмута за рубежом — в табл. 1.12 [8]. В последней таблице не приведены данные по Китаю, который обладает наиболее крупными запасами висмута: они оцениваются в 20 тыс. т, однако общие ресурсы висмута в КНР оцениваются в 500 тыс. т. Основным источником висмута в КНР являются вольфрамовые концентраты, из которых наряду с вольфрамитовым концентратом получают селективно и висмутовый. Страны СНГ по сумме запасов висмута опережают все прочие страны, но существен-

Таблица 1.11

Генетические типы промышленных висмутосодержащих месторождений [5]

Генетический тип	Формация	Минеральный состав
Пневматолитовые	Сульфидно-касситеритовые с вольфрамитом	Арсенопирит, пирротин, халькопирит, касситерит, вольфрамит, джемсонит, висмут, станнин, висмутин
Контактово-метасоматические (скарновые)	Медно-свинцово-висмутовые Свинцово-цинковые	Халькопирит, галенит, висмутин, сульфосоли меди, свинца и висмута Галенит, сфалерит, халькопирит, висмутин, тетрадимит
Гидротермальные	Кварцево-вольфрамовые	Кварц, вольфрамит, слюды, молибденит, касситерит, висмутин, арсенопирит, пирит
	Медно-висмутовые	Халькопирит, висмутин, висмут, кварц и др.
	Колчедановые	Халькопирит, пирит, магнетит, висмутин и др.
	Свинцово-цинковые	Галенит, сфалерит, сульфосоли меди и висмута, сульфосоли свинца и сурьмы, висмут и многие другие минералы
	Кобальт-никель-серебровисмутовые	Арсенопирит, арсениды никеля и кобальта, висмут, пиротинин, иногда уранинит
	Золотовисмутовые	Кварц, пирит, золото, арсенопирит, висмутин, висмут
	Кварцево-висмутовые	Кварц, висмутин, висмут

но уступают многим странам по полноте его извлечения из руд в висмутовые концентраты.

Общемировое производство висмута в 1997 г. составило 4,4 тыс. т (табл. 1.13) [9]. Ведущими странами-производителями являются Мексика (990 т), Перу (940 т), КНР (800 т), Бельгия (800 т) и Япония (560 т). На мировой рынок висмутосодержащие концентраты и полупродукты поставляют Австралия, Мексика, Перу и Канада. Основные импортеры висмута — США, Великобритания, Германия и Франция.

В целом мировое потребление висмута растет и в 1993 г. составило 5,01 тыс. т. Основными потребителями висмута являются промышленно развитые страны — США, Канада, Япония и страны Западной Европы, которые производят около 30 % висмута, а потребляют до 80 % от общего объема его производства. Основную часть потребности в висмуте эти страны удовлетворяют за счет импорта.

В США в 1997 г. потребление висмута составило 1530 т. Из них на производство химической продукции приходилось 655 т, висмутовых сплавов — 593, металлургию — 252, прочие сферы — 31 т. Цены на висмут на мировом рынке неустойчивы, что определяется как колебанием спроса и предложения, так и падением или ростом производства свинца, которое приводит соответственно к росту или снижению производства висмута, являющегося ценным сопутствующим металлом в свинецсодер-

Таблица 1.12

Основные висмутосодержащие месторождения [8]

Страна, месторождение	Геолого-промышленный тип (по основным металлам)	Подтвержденные запасы, тыс. т	Содержание в руде, %	Доля в запасах, %
Япония, в том числе:				
Камиока	Свинцово-цинковый скарновый в карбонатных комплексах	10	0,04	0,5
Кууроко	Колчеданно-полиметаллический в осадочно-вулканогенных толщах	8	0,04–0,1	4,4
Аско	Медно-колчеданный	4	0,00– <i>n</i> –0,0– <i>n</i>	2,2
Икуно	»	3	0,00– <i>n</i> –0,0– <i>n</i>	1,6
Акенобе	Касситерит-сульфидный		0,00– <i>n</i> –0,0	
Перу, в том числе:				
Серро-де-Паско	Колчеданно-полиметаллический в осадочно-вулканогенных толщах	20	0,1	11,0
Кобриза	Свинцово-цинковый жильный в разнообразных комплексах	4	0,05	2,2
Яурикоча	То же	4	0,04	2,2
Касапалка	»	4	0,03	2,2
Морокоча	»	3	0,02	1,6
Австралия, в том числе:				
Уоррего	Золотосульфидный	10	0,38	5,5
Брокен-Хилл	Колчеданно-металлический в терригенных толщах	2	0,001	1,1
Маунт-Айза	То же	2	0,003–0,04	2,1
Мексика, в том числе:				
Чаркас	Метасоматический в известняках и скарны	3	0,003–0,04	1,6
Санта-Барбара	Свинцово-цинковый жильный в различных по составу породах	4	0,003–0,04	2,2
Фреснильо	То же	2	0,003–0,04	1,1
США, в том числе:				
Кер, Ален	»	3	0,003–0,04	1,6
Клифтон	Медно-скарновый	2	0,00– <i>n</i> –0,0– <i>n</i>	1,1
Канада, в том числе:				
Салливан	Колчеданно-полиметаллический в терригенных толщах	4	0,003–0,04	2,2
Брансуик	Колчеданно-полиметаллический в осадочно-вулканогенных толщах	3	0,003–0,04	1,6
Боливия, в том числе:				
Тасна	Касситерит-сульфидный	2	0,2–1,0 (на участках Си-Ві руд)	1,1
Хуанаки	»	1	0,00– <i>n</i> –0,0	0,5
Льяльягуа	»	1	0,00– <i>n</i> –0,0	0,5
Республика Корея, в том числе:				
Сангдонг	Скарново-шеелитовый	4	0,001–0,1	2,2

Примечание. Сведения по подтвержденным запасам висмута имеются только по странам; оценка запасов по месторождениям дается в таблице сугубо на основе запасов свинца и других цветных металлов.

Таблица 1.13

Висмут: мировая добыча и производство рафинированного металла,
по странам, т [9]

Страна	Добыча					Рафинированный металл				
	1993	1994	1995	1996	1997	1993	1994	1995	1996	1997
Бельгия	—	—	—	—	—	950	900	800	800	800
Боливия	—	—	121	348 ^а	350 ^б	7	36	19	28 ^а	60 ^б
Болгария	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Канада	144	129	187	150 ^а	183 ^в	—	—	—	—	—
Китай	740	610	740	610 ^а	600	1,050	850	800	800	800
Италия	— ^г	—	—	—	—	15 ^а	5	5	5	5
Япония	149 ^б	152 ^б	177 ^б	169 ^б	168 ^б	497	505	591	562 ^а	560
Казахстан	130 ^а	45 ^а	120 ^а	115 ^а	115	180 ^{а, г}	84 ^{а, г}	166 ^г	160	160
Республика Корея	5	—	—	—	—	5 ^г	—	—	—	—
Мексика	908	1,047 ^а	995	1,070 ^а	1,642 ^в	650 ^в	836 ^а	924	957 ^а	990 ^в
Перу	1,300 ^а	1,210 ^а	900 ^а	1,000 ^б	1,000 ^б	937	877 ^а	581 ^а	939 ^а	940 ^б
Румыния	40	40	40	40	40	35	35	35	35	35
Россия	60 ^а	40 ^а	50 ^а	50 ^а	50	9	9	10	10	10
СРЮ	5 ^г	5	5	5	5	10 ^г	0,088 ^г	0,086 ^г	0,10 ^б	Нет данных
Таджикистан	16	12	11	5	5	—	—	—	—	—
США	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W
Узбекистан	10	10	10	11	11	—	—	—	—	—
Всего	3,550 ^а	3,340 ^а	3,400 ^а	3,610 ^а	4,210	4,390 ^а	4,180 ^а	3,970 ^а	4,340 ^а	4,400

Примечание. Таблица включает данные по состоянию на 11.05.1998. W — скрытая информация о деятельности компаний, исключенная из раздела всего.

^а Исправленное.

^б Оценочное.

^в Предварительное.

^г Официальные данные.

жащих концентратах. Начиная с 1970-х годов самая низкая цена висмута составляла 3,5 долл./кг и отмечалась в 1980 г., а самая высокая — 15 долл./кг — в 1989 г. В конце 1995 г. цена на висмут чистотой 99,99 % составляла 8,8 долл./кг [10]. Однако следует отметить, что американская компания Winchester Ammunition подписала соглашение с компанией Bismuth Cartridge Co о развитии в ближайшем будущем экологически чистых производств висмута. При этом в качестве сырьевых источников рассматриваются месторождения КНР, Юго-Восточной Азии и России. В зависимости от региона ожидаемая цена на висмут составит 6,0—6,4 долл./кг [12].

На территории бывшего СССР основным производителем висмута являлся Чимкентский свинцовый завод (Казахстан), где выпускалось до 80 % его общесоюзного

производства. На данный завод поступали концентраты и полупродукты (в основном в виде висмутистого свинца) со всего Союза. В России выпуск металлического висмута осуществлялся лишь на свинцовом заводе Приморья, а в последнее время его производство организовано и на оловянном комбинате Сибири.

Россия по запасам висмута занимала на начало 1995 г. одно из ведущих мест в мире, уступая лишь Казахстану. Запасы висмута на территории России учтены в 49 месторождениях цветных металлов (табл. 1.14). Содержание его в единственном существенно висмутовом Уронайском месторождении достигает 0,215 %, а обычно содержание висмута в рудах колеблется от сотых до тысячных долей процента.

Таблица 1.14

Основные висмутовые и висмутосодержащие месторождения Российской Федерации [11]

Геолого-промышленные типы и основные объекты	Количество	Укрупненные параметры		Степень промышленного освоения и изученности
		относительные масштабы	содержание висмута, %	
Существенно висмутовое	1			
1. Уронайское		Крупное	0,215	Резервное
Колчеданно-полиметаллические и свинцово-цинковые	21	Мелкие—средние	0,012—0,01	
2. Корбалихинское		Среднее	0,01	Резервное, утв. ГКЗ
3. Николаевское		»	0,007	Разрабатываемое, утв. ГКЗ
Вольфрам-молибденовое	1			
4. Тырныаузское		Крупное	0,004	То же
Медно-вольфрамовые	2	Мелкие—средние	0,028—0,046	
5. Агылкинское		Среднее	0,046	Резервное, утв. ГКЗ
Медно-колчеданные	6	Мелкие—средние	0,002—0,004	
6. Подольское		Среднее	0,004	То же
7. Сафьяновское		Мелкое	0,003	Подготавливаемое, утв. ГКЗ
Оловорудные	12	Мелкие—крупные	0,006—0,076	
8. Одинокое		Крупное	0,018	Резервное, утв. ГКЗ
9. Фестивальное		Среднее	0,020	Разрабатываемое, утв. ГКЗ
10. Правоурмийское		»	0,006	Резервное, утв. ГКЗ
Прочие типы	6	Мелкие	0,015—1,0	
ИТОГО	49			
		Крупных — 3		Разрабатываемых — 20
		Средних — 7		Подготавливаемых — 10
		Мелких — 39		Разведываемых — 1
				Государственный резерв — 18

Основными висмутово-рудными регионами являются Северо-Кавказский и Дальневосточный, на долю которых приходится большая часть разведанных запасов. Северо-Кавказский регион представляют Тырныаузское вольфраммолибденовое месторождение в Кабардино-Балкарской республике и ряд мелких свинцово-цинковых месторождений в Северной Осетии, а Дальневосточный — многочисленные оловорудные и свинцово-цинковые месторождения Якутии, Хабаровского и Приморского краев. На Урале перспективными являются Подольское и Сафьяновское медноколчеданные месторождения, в Алтайском крае — резервные Корбалихинское и Рубцовское колчеданно-полиметаллические месторождения, а в Читинской области — небольшие свинцово-цинковые месторождения (Савинское-5, Спасское) и крупное резервное существенно висмутовое Уронайское месторождение.

1.4. Извлечение висмута

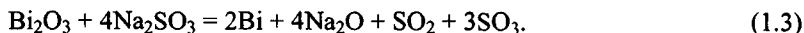
Для извлечения висмута из руд и концентратов предложены различные пирометаллургические и гидрометаллургические методы, но в промышленности при получении металлического висмута применяются в основном первые. В пирометаллургическом производстве висмута используются восстановительная, осадительная, реакционная, а также содовая плавки. Восстановительные или восстановительно-реакционные способы основаны на реакциях восстановления оксидов висмута и сопутствующих металлов углеродсодержащим восстановителем (углеродом или оксидом углерода) по уравнениям:



Экспериментально установлено, что восстановление оксида висмута древесным углем происходит уже при 400 °С, но скорость реакции невелика. В интервале температур 600—1000 °С оксид висмута восстанавливается до металла. При температурах ниже 600 °С восстановление оксидом углерода идет быстрее, чем углеродом. Однако при высоких температурах (900—1000 °С), которые соответствуют промышленному процессу, когда оксид висмута представляет собой расплав, процесс восстановления его твердым углеродом идет быстрее и полнее [5].

Исследования по взаимодействию оксида висмута с сульфатом натрия, который добавляют в шихту в качестве флюса, свидетельствуют, что последний не взаимодействует с оксидом висмута. При этом большую скорость взаимодействия в системе оксид висмута—углерод—сульфат натрия при температурах выше 800 °С объясняют образованием жидкой эвтектики сульфата натрия и продукта его восстановления — сульфида натрия.

Оксид висмута может быть восстановлен до металла также сульфитом натрия уже при температуре 800 °С. При этом газовая фаза содержит как диоксид, так и триоксид серы, а уравнение реакции имеет следующий вид [4]:



Сульфид висмута может быть восстановлен углеродом по реакции



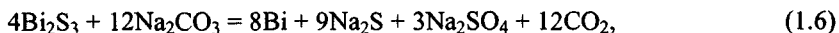
которая протекает при температурах выше 850 °С [5]. Однако в промышленности восстановительную плавку применяют только к окисленным материалам. Для этого проводят предварительный обжиг сульфидных висмутовых концентратов в отражательных печах, а в последнее время — в печах кипящего слоя при температурах порядка 700 °С.

Сульфидные висмутовые концентраты могут быть переработаны осадительной плавкой, которая основана на реакции замещения



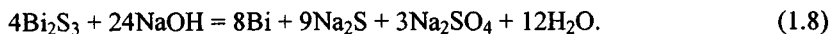
Эта реакция протекает в сторону образования металлического висмута ввиду большого различия в сродстве висмута и железа к сере. Осадительная плавка, так же как и восстановительная, ведется с получением легкоплавких натриевых или натриево-кальциевых шлаков. Шихта наряду с концентратами содержит железо в виде стружки (лучше чугуной) и флюсов (кальцинированная сода, известняк, плавиковый шпат), а также коксик для создания восстановительной атмосферы и восстановления висмута из окисленных минералов.

Сульфид висмута может быть переработан в металлический висмут по реакции взаимодействия с содой:



которая начинается при температуре ~950 °С.

Наряду с содовой плавкой практический интерес представляет для переработки богатых (~40 % висмута) концентратов щелочная плавка, протекающая по реакции [5]



Преимуществом щелочной плавки является возможность извлечения более 99 % висмута в металл за одну стадию, а также низкая температура процесса (500—600 °С). Однако этот процесс требует большого расхода гидроксида натрия (около 100 % от массы концентрата), а получаемые шлаки очень гигроскопичны, что требует также их сложной утилизации.

Следует отметить, что пирометаллургическая переработка висмутсодержащих концентратов протекает, как правило, по сложным реакциям, и указанные процессы

подробно рассмотрены в монографиях [3, 4, 5, 13]. В них подробно описаны процессы получения висмута при производстве свинца, меди, олова, а также при переработке вольфрам- и молибденсодержащих концентратов.

Гидрометаллургическая переработка висмутсодержащих продуктов в настоящее время используется в основном при получении соединений висмута из металлического висмута и висмутистого свинца. Однако сравнение пиро- и гидрометаллургических схем переработки бедных висмутсодержащих полиметаллических концентратов и полупродуктов показало [4], что гидрометаллургические способы более экономичны и позволяют комплексно перерабатывать бедные полиметаллические концентраты с получением соединений висмута высокой чистоты. Данные способы извлечения висмута основаны на кислотном разложении висмутсодержащих руд, полупродуктов и сплавов с последующей переработкой солянокислых или азотнокислых растворов выщелачивания.

Азотная кислота является одним из лучших растворителей металлического висмута, сплавов и соединений на его основе. Выбор реагента для выщелачивания при переработке концентратов зависит от состава сырья. Сульфидные руды обычно выщелачивают соляной кислотой в смеси с окислителями (HNO_3 , H_2O_2 , FeCl_3 , MnO_2) или комплексообразователями (CaCl_2 , NaCl) [4]. Использование последних позволяет количественно переводить в раствор наряду с висмутом также и серебро, медь, свинец. Для эффективного выщелачивания висмута может быть использована и серная кислота, но при этом требуется специальная защита аппаратуры, а при переработке свинецсодержащих концентратов последний переходит в нерастворимые сульфаты, которые остаются в кеке. Переработка бедных полиметаллических концентратов может быть осуществлена с использованием электрохимического выщелачивания висмута концентрированными растворами хлорида натрия, а также в результате бактериального выщелачивания медно-висмутовых концентратов тионовыми бактериями.

Получаемые азотнокислые или хлоридсодержащие растворы выщелачивания наряду с висмутом содержат обычно большие количества сопутствующих металлов. Такие растворы целесообразно перерабатывать с получением соединений висмута высокой чистоты. Для этих целей могут быть использованы процессы гидролиза, экстракции или ионного обмена. Вопросы извлечения висмута из растворов, его концентрирования и очистки с использованием указанных процессов подробно рассмотрены в главе 3.

Литература

1. Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
2. Справочник по редким металлам/ Перевод с англ. под рук. В. Е. Плющева. — М.: Мир, 1965. — 947 с.

3. **Основы металлургии.** Т. 5/ Отв. ред. Н. С. Грейвер, Н. П. Сажин, И. А. Стригин, А. В. Троцкий. — М.: Металлургия, 1968. — 632 с.
4. **Полывинный И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А.** Висмут. — Алма-Ата: Наука, 1989. — 316 с.
5. **Федоров П. И.** Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий: Уч. пос. — М.: МИХМ, 1986. — 92 с.
6. **Химическая** энциклопедия: В 5 т.: Т. 1: А-Дарзана/ Редкол.: Кнузянц И. Л. (гл. ред.) и др. — М.: Сов. энцикл., 1988. — 623 с.
7. **Коган Б. И.** Редкие металлы. Прошлое, настоящее, будущее. — М.: Наука, 1978. — 348 с.
8. **Новое** в развитии минерально-сырьевой базы редких металлов. Сырьевая база, производство и потребление редких металлов за рубежом: Сб. научн. статей/ Под ред. Э. К. Буршкова/ ИМГРЭ. — М., 1991. — 258 с.
9. **Brown R. D.** Bismuth // US Bureau of Mines Metall Bull. — 1997. — N 697. — P. 12.1—12.3.
10. **Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г. К. и др.** Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства/ Уро РАН. — Екатеринбург, 2000. — 527 с.
11. **Минеральные ресурсы России/ Бирюков В. С., Боброва Л. В., Бурденкова Н. Н. и др./** Гл. ред. В. П. Орлов. — М.: Научный мир, 1997. — С. 103—114.
12. **Смирнов М. П.** Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. — М.: Металлургия, 1977. — 280 с.
13. **“Winchester” and “Bismuth Cartridge”** sing joint venture// Metall Bull. — 1997. — N 8152. — P. 8152.

ГЛАВА 2

ХИМИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВИСМУТА

Поведение висмута в гидролитических, экстракционных и сорбционных процессах зависит главным образом от исходного состояния ионов висмута в растворах. Висмут находится в главной подгруппе пятой группы Периодической системы Д. И. Менделеева и проявляет валентность 3^- , 3^+ и 5^+ . Атом висмута имеет электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$. В соответствии со строением внешней электронной оболочки основной степенью его окисления является $+3$. Висмут — непереходный элемент, вследствие чего он не относится к числу типичных комплексообразователей. В то же время наличие свободных $5f$ - и $6d$ -орбиталей позволяет ему образовывать различные комплексные соединения с галоген-, серо-, азот- и кислородсодержащими лигандами.

В водных растворах ионы висмута обладают большой склонностью к ассоциации как с гидроксил-ионами (гидролиз), так и другими лигандами (комплексобразование). Такие реакции широко используются в технологии и аналитической химии висмута. На использовании реакций гидролиза с образованием малорастворимых основных соединений висмута основана его очистка от примесных металлов (свинца, железа, меди, цинка, серебра и др.) при переработке азотно- и солянокислых растворов с получением соединений Bi [1, 2].

Соединения висмута практически нерастворимы в воде, и для перевода Bi в раствор необходимо применение сильных комплексообразователей. На использовании реакций комплексобразования основаны выбор условий выщелачивания висмута из материалов сложного состава, а также последующая переработка полученных растворов методами гидролиза, экстракции и ионного обмена [1, 3, 4].

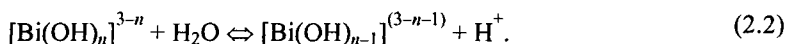
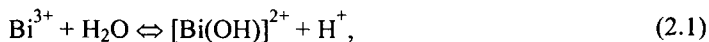
В настоящей главе рассмотрены гидролиз и комплексобразование ионов висмута в растворах.

2.1. Гидролиз ионов висмута

Исследования по состоянию висмута в водных растворах свидетельствуют, что гидролиз ионов висмута протекает ступенчато с последовательным образованием гидроксокомплексов и их полимеризацией. Молярное распределение между

отдельными гидроксокомплексами зависит от концентрации висмута, ионной силы, температуры и pH раствора. Потенциометрическим, спектрофотометрическим и полярографическим методами установлено [5—7], что в разбавленных растворах при концентрациях менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л висмут существует в виде мооядерных форм $\text{Bi}(\text{OH})_n^{3-n}$. С повышением общей концентрации висмута в растворе имеет место образование полимерных гидроксокомплексов. Поэтому исследование мооядерного гидролиза проводят обычно при концентрациях висмута в растворе $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Уравнение мооядерного гидролиза может быть представлено (без учета гидратации) в виде



Соответственно выражения для концентрационных ступенчатых констант гидролиза имеют вид:

для 1-й ступени

$$K_{1Г} = \frac{[\text{Bi}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Bi}^{3+}]}, \quad (2.3)$$

для i -й ступени

$$K_{iГ} = \frac{[\text{Bi}(\text{OH})_i^{(3-i)}][\text{H}^+]}{[\text{Bi}(\text{OH})_{i-1}^{(3-i+1)}]}. \quad (2.4)$$

Реакция образования гидроксоформы на n -й ступени гидролиза может быть представлена уравнением



а общая константа образования гидроксокомплекса —

$$\beta_n = \frac{[\text{Bi}(\text{OH})_n^{(3-n)}]}{[\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^n}. \quad (2.6)$$

Общая константа образования гидроксокомплекса β_n связана с константой гидролиза $K_{Гn}$ выражением

$$\beta_n = K_{Гn} \cdot \beta_{n-1} / K_w, \quad (2.7)$$

где K_w — ионное произведение воды.

Значения констант гидролиза мономерных гидроксокомплексов висмута (III) и констант их образования приведены в табл. 2.1 [6—16]. Как видно из таблицы, все

четыре константы мооядерного гидролиза определены только при использовании метода, основанного на измерении электромиграции радиовисмута ($^{205, 206}\text{Bi}$) [7], и на основании полученных значений рассчитано распределение гидролизированных форм висмута в зависимости от pH раствора (рис. 2.1).

Диаграммы распределения гидролизированных форм висмута в зависимости от pH раствора приведены в работах [6, 7, 14, 15], из которых следует, что в растворах хлорной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л приблизительно 4 % висмута находится в виде первого гидроксокомплекса $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$; при pH 4—12 весь висмут находится в форме $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$, а при pH 14 — в виде анионного гидроксокомплекса $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$. Следует отметить также, что в высокотемпературных растворах (300 °C) область существования мооядерной формы $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$ расширяется до pH 2,5—12 [16].

Равновесные концентрации гидроксокомплексов висмута в зависимости от pH раствора, рассчитанные с использованием констант гидролиза, практически совпадают. Небольшой сдвиг ($\Delta\text{pH} \cong 0,3$) в щелочную область, имеющий место в работе [7], по сравнению с распределением гидролизированных форм, приведенным в работе [6], обусловлен, по-видимому, использованием в последней для создания ионной силы раствора нитрата калия, поскольку в присутствии нитрат-ионов висмут образует смешанные гидроксонитратные комплексы. Поэтому в качестве фонового электролита при исследовании процесса гидролиза целесообразно применять перхлораты щелочных металлов. Из приведенных в работе [15] значений равновесных содержаний гидроксокомплексов висмута в зависимости от pH видно, что по сравнению с перхлоратными в нитратных средах с ростом pH от 0 до 5 равновесие сдвигается от $\text{Bi}(\text{NO}_3)^{3-n}$ к образованию комплексов $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_n^{2-n}$, $\text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_n^{1-n}$, $\text{Bi}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_n^{0-n}$ и логарифмы констант ступенчатого гидролиза ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$) соответственно равны 11,9; 22,7; 33,2 ($\mu = I(\text{H}, \text{Na})\text{NO}_3$). В хлоридных средах ($\mu = I(\text{H}, \text{Na})\text{Cl}$) с ростом pH от 0 до 6 равновесие сдвигается от BiCl_3^{3-} к $\text{BiCl}_2(\text{OH})^{2-}$, $\text{BiCl}(\text{OH})^{1-}$ и $\text{BiCl} \times (\text{OH})_3^{3-}$, а логарифмы констант ступенчатого гидролиза равны соответственно 10,9; 17,5 и 30,2 [17].

При концентрациях более 5×10^{-4} моль/л в разбавленных растворах кислот висмут существует в виде полиядерных гидроксокомплексов. Гранер и Силлен одними из первых начали

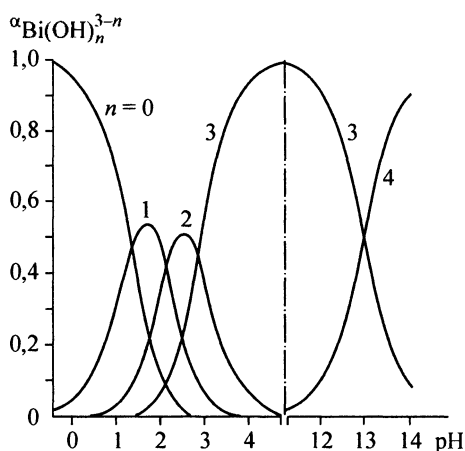


Рис. 2.1. Относительные количества мономерных продуктов гидролиза $\text{Bi}(\text{OH})_n^{3-n}$ в растворах с $\mu = 0,25$ в зависимости от pH [7].

Общие константы образования гидроксокомплексов

Метод исследования	T, °C	Ионная сила и среда	C _{Вi} , г-ион/л	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄
Полярография	25	0,2(NaClO ₄)	—				
Потенциометрия	25	3,0(NaClO ₄)	5·10 ⁻²				
		HNO ₃	—				
Экстракция	25	0,1(NaClO ₄)	2·10 ⁻⁵	12,36		31,94	
Растворимость	25	μ ≠ const	—				32,9
Спектрофотометрия	25	0,1(NaClO ₄)	4,4·10 ⁻⁴				
	Комн.	0	—	12,4	15,8		35,2
Растворимость	Комн.	μ ≠ const	5·10 ⁻⁷			33,19	
Спектрофотометрия	22	0,1(KNO ₃)	2·10 ⁻⁵	12,55	24,68	36,37	
		0,3(KNO ₃)	2·10 ⁻⁵	12,60	24,75	36,37	
		0,5(KNO ₃)	2·10 ⁻⁵	12,68	24,94	36,72	
		1,0(KNO ₃)	2·10 ⁻⁵	12,76	25,10	37,00	
Полярография	15	0,1(NaClO ₄)·H ₂ O	—				
		0,1(NaClO ₄)·D ₂ O	—				
Экстракция	20	0,4(NaClO ₄)	1·10 ⁻⁴	12,54	26,64	36,42	
	25	1,0(NaClO ₄)	1·10 ⁻⁷	12,0	22,9	33,9	
Электромиграция	25	0,25(NaClO ₄)	1·10 ⁻¹²				
Растворимость	25	(NaClO ₄)	1·10 ⁻⁶		25,5	32,94	
	75	(NaClO ₄)	8,5·10 ⁻⁶		24,18	31,38	
	200	(NaClO ₄)	3·10 ⁻⁴		23,4	31,36	
	300	(NaClO ₄)	1,8·10 ⁻³		24,3	33,15	

изучение гидролизированных поликатионов висмута [18]. В настоящее время в результате многочисленных исследований, обобщенных Бейсом и Месмером [5], установлено, что висмут в умеренно кислых растворах с высокой его концентрацией преимущественно существует в виде шестиядерного комплекса. На основании потенциометрических исследований в области концентраций висмута 0,0001—0,05 моль/л и μ = 2,0 Олин представил данный комплекс в общем виде как $\text{Bi}_6\text{O}_n(\text{HO})_{12-2n}^{6+}$ и предложил его формулу в виде $\text{Bi}_6(\text{HO})_{12}^{6+}$ [19]. Следует отметить, что в более поздних работах данному комплексу разными авторами приписывались формулы $[\text{Bi}_6\text{O}_6]^{6+}$ или $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ [20—22], $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ [23, 24].

Таблица 2.1

и константы гидролиза ионов висмута

$pK_{Г1}$	$pK_{Г2}$	$pK_{Г3}$	$pK_{Г4}$	Литература
	1,9			[6]
1,58				[6]
2,0	3,37			[8]
				[9]
				[9]
1,55	2,82			[10]
				[11]
				[12]
1,55	1,97	2,42		[6]
1,50	1,95	2,48		[6]
1,41	1,85	2,32		[6]
1,34	1,76	2,19		[6]
	2,82			[13]
	3,20			[13]
1,46	1,90	2,23		[14]
				[15]
1,40	2,17	2,84	13,07	[7]
		6,73		[16]
		5,47		[16]
		3,49		[16]
		2,50		[16]

На основании рентгенографических исследований висмутсодержащего хлорно-кислого раствора (5,81 М BiOClO_4 , 0,95 М HClO_4) Леви с сотрудниками [25] представили структуру шестиядерного комплекса как кубооктаэдрическую (рис. 2.2). По их представлениям, атомы висмута находятся в октаэдрическом расположении с четырьмя соседними с ними атомами кислорода OH^- -групп, связывающих два соседних атома висмута, т.е. вдоль октаэдрической грани.

В работах по гидролизу висмутсодержащих хлорнокислых и азотнокислых растворов установлено, что структура продуктов гидролиза построена из поликатионов $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$ типа клетки, нитратных и перхлоратных анионов, а также молекул воды

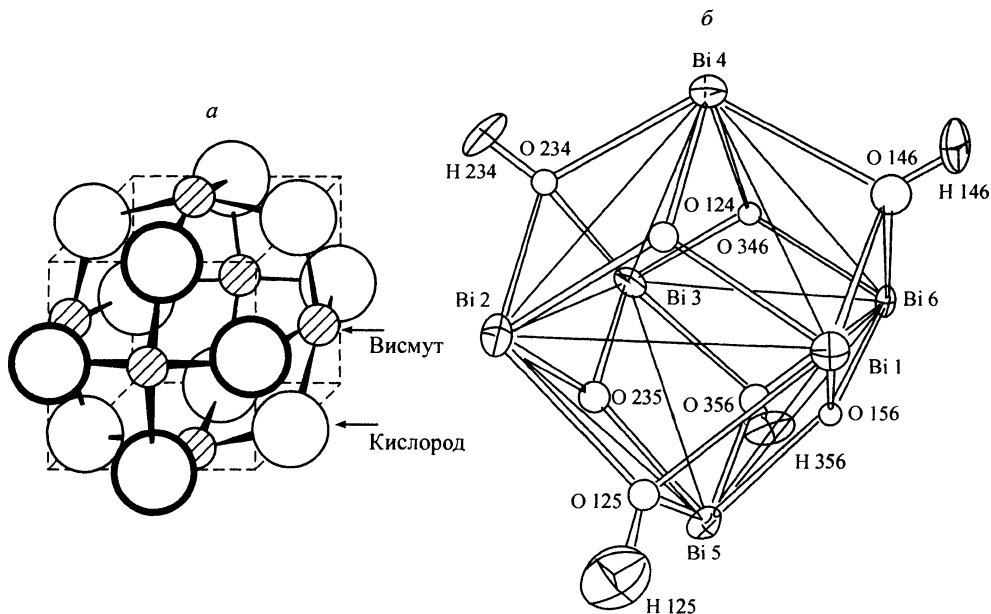


Рис. 2.2. Расположение висмута и атомов кислорода в моделях, предложенных: а — Леви с сотрудниками для комплекса $\text{Bi}_6(\text{HO})_{12}^{6+}$ [25]; б — Сандвэллом для комплекса $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{HO})_4^{6+}$ [23].

[24, 26]. Основываясь на этом, Сандвэллом с использованием рентгенографических исследований гексаядерных комплексов висмута в хлорнокислых растворах (4,68 М BiOClO_4 ; 0,63 М HClO_4) показано [26], что идеальная T_d -симметрия комплекса $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$ дает лучшее объяснение колебательных спектров, чем симметрия O_h модели $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, предложенной Леви с сотрудниками [25]. По данным Сандвэлла, кратчайшее расстояние Bi–Bi, рассчитанное в предположении, что атомы висмута находятся в вершинах правильного октаэдра, равно 3,69 Å. Атомы кислорода в комплексе расположены над гранями октаэдра из атомов висмута, причем атомы кислорода находятся в вершинах тетраэдров, центры которых совпадают с центром комплекса. Длины связей Bi– O^{2-} и Bi– HO^- , рассчитанные на основании положения соответствующих пиков на кривой радиального распределения, равны соответственно 1,19 и 2,37 Å. В пользу стехиометрии $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$ свидетельствуют также ЯМР-исследования, проведенные Гренсом и Тосом [27], из которых следует, что среднее протонное число для Bi в шестиядерном комплексе равно 0,67. Для стехиометрии $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}$ оно было бы равно 2. Состав поликатиона в растворах в виде $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, а не $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, подтверждают также полученные Федотовым с соавторами спектры ЯМР ^{17}O водно-ацетоновых растворов основного перхлората Bi(III) [28]. В них обнаружены две линии 222 и 87 м.д. с соотношением интенсивно-

стей $\cong 1:1$, которые соответствуют двум типам атомов кислорода, связанных с висмутом. При этом к OH^- -группам отнесена линия 87 м.д. На основании нелинейности зависимости интенсивности полосы 177 см^{-1} в спектре КР при добавлении хлорной кислоты к висмутосодержащему раствору в [29] делается предположение, что превращение шестиядерного комплекса в аква-ионы протекает через образование промежуточных форм гидроксокомплексов. При этом отмечается, что весьма жесткие условия, необходимые для разрушения комплекса, говорят о его стабильности, которая обусловлена структурой комплекса. Действие ионов H^+ , даже при значительном подкислении растворов, оказывается малоэффективным вследствие того, что электронная плотность комплекса прочно “закранирована” большим положительным зарядом, распределенным по поверхности поликатиона.

Исследования полиядерных форм гидроксокомплексов висмута (III), проведенные Олином, свидетельствуют [30], что зависимость отношения концентрации гидроксил-ионов и ионов висмута (n) от значений pH раствора (рис. 2.3) имеет два плато, первое из которых при $n = 2,0$ соответствует образованию гексаядерных комплексов, а второе при $n = 2,44$ — образованию комплексов с более высокой степенью полимеризации. На основании графического анализа Олин представил данные комплексы в виде $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{21}^{6+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$, а реакции их образования:

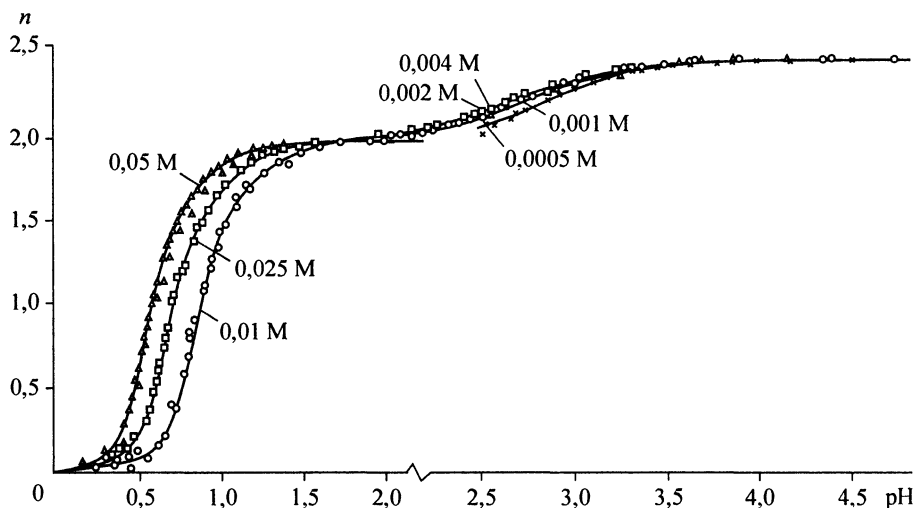
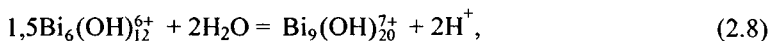
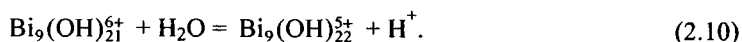
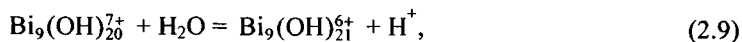
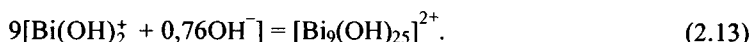
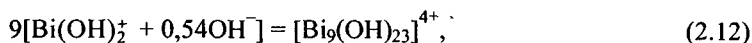
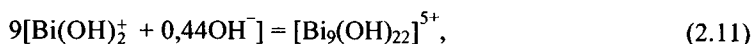


Рис. 2.3. Зависимость отношения концентрации гидроксил-ионов и ионов висмута (n) от значений pH раствора при 25 °C [30].

Концентрации висмута указаны на рисунке. Значения при $n < 2$ получены в 3 M растворе NaClO_4 , $n > 2$ — в 0,1 M растворе.



Значения логарифмов констант равновесия этих реакций гидролиза приведены в табл. 2.2, из которой видно хорошее их согласие со значениями констант, полученными позднее Драгулеску с соавторами [31]. Ими же [32] установлено также образование в области pH 3—10 полиядерных гидроксокомплексов $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{23}^{4+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{25}^{2+}$ по реакциям:



На рис. 2.4 приведено распределение гидроксокомплексов для концентраций Bi 0,1 и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, из которого видно, что повышение концентрации висмута в растворе резко сдвигает равновесие в сторону образования полиядерных гидроксокомплексов. Причем в концентрированных висмутсодержащих растворах, получаемых путем растворения соединений висмута в кислородсодержащих кислотах, в области pH 0—1 висмут присутствует преимущественно в виде гексаядерного гидроксокомплекса.

Таблица 2.2

Константы равновесия реакции гидролиза
полиядерных ионов висмута ($\lg K_{xy}$) при 25 °C

Метод исследования	Ионная сила (NaClO ₄)	Состав полиядерного комплекса						Литература
		$\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$	$\text{Bi}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$	$\text{Bi}_9(\text{OH})_{21}^{6+}$	$\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$	$\text{Bi}_9(\text{OH})_{23}^{4+}$	$\text{Bi}_9(\text{OH})_{25}^{2+}$	
Потенциометрия	3	0,330						[19]
	1	−0,53						[20]
Спектрофотометрия	1	0,26						[8]
Потенциометрия	0,1		−3,5	−3,2	−2,6			[30]
Спектрофотометрия	0,1		−3,9	−3,2	−2,8			[31]
Потенциометрия	0,1				−2,77	−5,93	−6,70	[32]

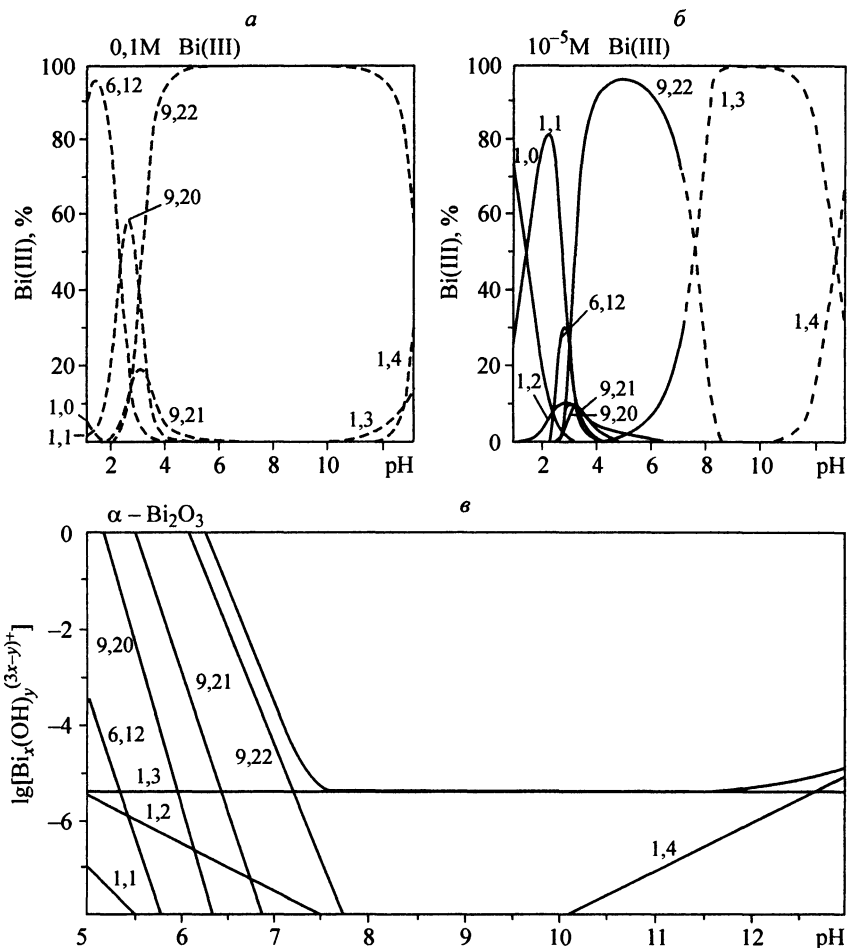


Рис. 2.4. Распределение продуктов гидролиза $\text{Bi}_x(\text{OH})_y$ при 25 °С, 0,1 моль/л Bi(III) (а), 10^{-5} моль/л Bi (б) и (в) в растворах, насыщенных $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Концентрация NaClO_4 1 моль/л за исключением мономеров (для них 0,1 моль/л). Штриховые кривые на рис. а и б обозначают области пересыщения по $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Верхняя кривая на рис. в — общая концентрация Bi(III) [5].

2.2. Комплексообразование висмута в растворах

Комплексообразование висмута в водных растворах, особенно образование отрицательно заряженных комплексов, играет важную роль в технологии его соединений. Наиболее существенно это для процессов гидролитического, экстракционного и

сорбционного извлечения висмута, поскольку данные процессы широко используются в современных технологических схемах извлечения редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Прочность связи катиона с анионом характеризуется константой комплексообразования, которая зависит главным образом от размера и заряда катиона, т.е. его кислотности, и донорных свойств лиганда. Пешевицким и Белеванцевым показано [33], что на процесс образования комплексных соединений в воде определяющее влияние оказывают эффекты гидратации участвующих в процессе частиц.

Поведение висмута в реакциях комплексообразования в водных растворах можно качественно предсказать, используя терминологию Пирсона в классификации ионов металлов по Арланду—Чатту—Девису (см. [34]). По этой классификации к классу “а” принадлежат ионы металлов, образующие наиболее стабильные комплексы с лигандами, донорный атом которых относится ко второму периоду Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (N, O, F), а к классу “б” — ионы металлов, образующие наиболее стабильные комплексы с лигандами, донорный атом которых относится к третьему и следующим периодам (P, S, Se, Cl, Br, I). При этом ионы металлов класса “б” занимают треугольник, располагающийся в середине развернутой формы Периодической системы, вершины которых находятся у атомов меди, осмия и свинца [35].

Пирсон ионы металлов класса “а” назвал жесткими кислотами, а ионы металлов класса “б” — мягкими [36]. Галогенидные лиганды и донорные атомы лигандов также разделены на два класса: жесткие и мягкие основания, и образуют следующий ряд уменьшения жесткости: $F > O > N > Cl > Br > I > S$. Согласно принципу Пирсона, жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Висмут, согласно данному принципу, относится к классу “пограничных” кислот и занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами.

Процесс взаимодействия ионов висмута с однозарядным лигандом может быть описан без учета гидратации следующими уравнениями:



со ступенчатыми константами устойчивости —

$$K_1 = \frac{[BiL^{2+}]}{[Bi^{3+}][L^-]}; \quad K_2 = \frac{[BiL^+]}{[BiL^{2+}][L^-]}; \quad K_n = \frac{[BiL^{(3-n)}]}{[BiL_{n-1}^{(3-n+1)}][L^-]} \quad (2.17)$$

и общей константой устойчивости —

$$\beta_n = \frac{[BiL_n^{(3-n)}]}{[Bi^{3+}][L^-]^n} = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i. \quad (2.18)$$

Общая концентрация висмута в растворе в виде свободного иона и комплексных частиц определяется уравнением

$$C_{\text{Bi}} = [\text{Bi}^{3+}] + [\text{BiL}^{2+}] + [\text{BiL}_2^+] + \dots = \sum_{i=0}^{i=n} [\text{BiL}_i^{3-i}]. \quad (2.19)$$

Функцию Φ , представляющую собой отношение общей концентрации металла C_{Bi} к равновесной концентрации свободных ионов висмута и характеризующую глубину протекания комплексообразования в системе, Яцимирский и Васильев предложили назвать функцией закомплексованности, и она определяется следующим образом:

$$\Phi = I + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n = I + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i[L]^i. \quad (2.20)$$

О способности к комплексообразованию и прочности образующихся комплексов свидетельствуют значения констант устойчивости комплексов висмута с различными лигандами (табл. 2.3). Следует отметить, что значения этих констант, определенные в многочисленных работах, часто имеют значительные расхождения. Более правильные результаты получены в работах, в которых комплексообразование исследовалось при различных значениях ионной силы раствора в широком интервале температур с одновременным определением констант устойчивости для нескольких ступеней комплексообразования. Наиболее надежные данные по константам устойчивости комплексов металлов с различными лигандами приведены в монографиях [38—40]. При образовании комплексов висмута в водных растворах обычно реализуется координационное число 6, а реакция образования протекает ступенчато с предварительным удалением молекул воды из внутренней сферы иона $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ соответствующим лигандом и образованием внутрисферных комплексов.

Перхлоратные растворы. В перхлоратных растворах висмут существует в форме гексааквакатиона $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и не образует комплексов с перхлорат-ионами. Вследствие этого при исследовании комплексообразования висмута в растворах для поддержания постоянной ионной силы обычно используют перхлораты щелочных металлов, а концентрация ионов водорода для устранения образования гидроксокомплексов должна достичь значений 1 моль/л. При более низкой концентрации ионов водорода в растворе имеет место образование смешанных гидроксоанионных комплексов.

Нитратные растворы. В нитратных растворах комплексообразование между ионами висмута и NO_3^- -ионами протекает с предварительным удалением молекул воды из внутренней сферы иона Bi^{3+} и образованием внутрисферных комплексов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$. Связи $\text{Bi}^{3+} - \text{OH}_2$ являются достаточно прочными, и разрыв их происходит со значительной затратой энергии [41]. Образование моно- и динитратных

Таблица 2.3

Константы устойчивости комплексов висмута
с неорганическими лигандами при 25 °С

Ли- ганд	Значения констант устойчивости						Ионная сила, среда	Метод исследования	Лите- ра- тура
	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6			
NO ₃ ⁻	5,4±0,2	14,3±0,3	7,5±0,6	3,5±0,3	0,8±0,2	0,4±0,1	3,0LiClO ₄	Потенциометрический	[41]
	6,0±0,2	10,0±0,2	7,0±0,3	2,7±0,5	2,0±0,5	—	2,0		[42]
	6,2±0,3	8,2±0,5	10,0±0,5	5,2±0,6	—	—	1,0		
	6,2±0,3	5,9±0,2	6,0±0,3	—	—	—	0,5		
	62±9	224±5,0	690±90	—	—	—	0,0		
	26±3	26±1	—	—	—	—	$\mu \neq \text{const}$, HClO ₄	Растворимости	[43]
	207±50	970±250	—	—	—	—	0	»	[43]
	4±0,6	12,4±2,5	—	—	—	—	0,5	Ионообменный	[41]
	5±0,5	6,6±1,3	—	—	—	—	0,1		[41]
	9,1±3,0	38±29	84±50	—	—	—	0,1	»	[44]
SO ₄ ²⁻	9,5·10 ¹	2,6·10 ³	1,2·10 ⁴	1,2·10 ⁴	3,9·10 ⁴	—	3,0LiClO ₄	Потенциометрический	[45]
F ⁻	5·10 ⁴	2·10 ⁸	—	—	—	—	1,89HClO ₄	Ионообменный	[46]
Cl ⁻	2,2·10 ²	7,8·10 ³	1,7·10 ⁵	—	—	—	1,89HClO ₄	»	[47]
	2,7·10 ²	2,4·10 ⁵	—	—	—	—	1,0NaClO ₄	Спектрофотометрический	[48]
	—	—	4,9·10 ⁶	1,3·10 ⁷	4·10 ⁷	—	5,0NaClO ₄	»	[48]
	—	3,2·10 ³	2,25·10 ⁵	1,3·10 ⁵	5,3·10 ⁶	3,6·10 ⁶	2,0NaClO ₄	Потенциометрический*	[49]
	2,3·10 ²	6,4·10 ³	—	—	—	—	2,0NaClO ₄	Растворимости*	[49]
	1,2·10 ²	1,7·10 ⁴	5,2·10 ⁵	1,5·10 ⁶	5,7·10 ⁶	—	2,0	Полярографический	[50]
	1,6·10 ²	3,2·10 ³	6,4·10 ⁵	5,7·10 ⁶	2,0·10 ⁷	2,3·10 ⁷	3,0LiClO ₄	Потенциометрический	[51]
	1,7·10 ²	2,5·10 ⁴	—	—	—	—	—	Растворимости	[52]
	—	—	1,5·10 ⁶	1,7·10 ⁷	4,7·10 ⁸	5,6·10 ⁸	1,0LiClO ₄	Потенциометрический	[52]
	2,3·10 ²	3,9·10 ⁴	—	—	—	—	—	Растворимости	[52]
Br ⁻	—	—	2,9·10 ⁶	2,0·10 ⁸	1,1·10 ⁹	3,7·10 ⁹	2,0LiClO ₄	Потенциометрический	[52]
	4,3·10 ²	9,3·10 ⁴	—	—	—	—	—	Растворимости	[52]
	—	—	5,6·10 ⁶	1,3·10 ⁸	9,5·10 ⁸	5,6·10 ⁹	3,0LiClO ₄	Потенциометрический	[52]
	2,3·10 ²	2,6·10 ⁴	1,8·10 ⁶	5,0·10 ⁶	—	—	1,89HClO ₄	Ионообменный	[46]
	8,1·10 ²	3,6·10 ⁶	7,9·10 ⁹	2,3·10 ¹²	2,4·10 ¹⁴	8,7·10 ¹⁴	3,0LiClO ₄	Растворимости	[53]
	8,0·10 ²	—	—	—	—	—	1,89HClO ₄	Ионообменный	[46]
	4,7·10 ²	—	—	—	—	—	2,0	Спектрофотометрический	[54]
	—	—	—	9·10 ¹⁴	6·10 ¹⁶	6·10 ¹⁸	2,0	Растворимости*	[55]
	4,7·10 ¹	8,9·10 ²	8,9·10 ³	5,2·10 ⁴	2,4·10 ⁵	1,1·10 ⁶	2,0LiClO ₄	Потенциометрический	[56]
	6,7·10 ⁰	8,2·10 ¹	5,4·10 ²	2,5·10 ³	—	—	0,4KNO ₃	»	[57]
SCN ⁻	—	—	—	—	1,7·10 ³	1,6·10 ³	2,6KNO ₃	»	[57]
	2·10 ¹	6,5·10 ²	9,5·10 ⁴	1,5·10 ⁶	1,3·10 ⁸	3,0·10 ⁹	1,0HClO ₄	Спектрофотометрический*	[58]

* 20 °С.

комплексов Bi осуществляется по экзотермическим реакциям, а устойчивость комплексов растет с увеличением ионной силы раствора [42]. Значения β_n комплексных ионов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$ с увеличением концентрации ионов водорода в растворе возрастают, поскольку дегидратирующие свойства ионов водорода способствуют процессам комплексообразования.

Сульфатные растворы. Комплексные ионы $\text{Bi}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$, где n принимает значения от 1 до 5, образуются в растворах в области исследованных температур 15—65 °С. При этом процесс образования ионов $\text{Bi}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ сопровождается значительными положительными изменениями энтальпии и энтропии. Следует отметить относительно высокую устойчивость сульфатных комплексов висмута, что исключает возможность использования серной кислоты и сульфатов щелочных металлов для создания ионной силы раствора [45].

Хлоридные растворы. Комплексообразование висмута с хлорид-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям. Показано [47—51], что первые четыре иона хлора присоединяются к иону висмута более прочно, чем пятый и шестой. С повышением температуры это различие уменьшается и при 65 °С становится практически незаметным. Повышение температуры не влияет на присоединение к висмуту первого и шестого ионов хлора, но увеличивает прочность ионов BiCl_2^+ , BiCl_3 , BiCl_4^- и, по-видимому, BiCl_5^{2-} . При этом резко увеличивается область существования молекул BiCl_3 .

Бромидные растворы. При взаимодействии ионов Bi^{3+} с бромид-ионами образуются комплексные ионы состава BiBr_n^{3-n} , где n принимает значения от 1 до 6. Комплексообразование висмута с бромид-ионами протекает практически полностью при относительно небольших (0,2—0,3 г-ион/л) концентрациях бромид-ионов, и в растворах присутствуют при этих концентрациях бромид-ионов преимущественно комплексные ионы BiBr_5^{2-} и BiBr_6^{3-} . Повышение ионной силы раствора при постоянной температуре приводит к увеличению значений констант устойчивости бромидных комплексов висмута, и только для BiBr_6^{3-} данные значения проходят через минимум при $\mu = 1,0$ —2,0. Увеличение температуры при постоянной ионной силе незначительно влияет на устойчивость бромидных комплексов с $n = 1$ —4, но существенно уменьшает устойчивость комплексов BiBr_5^{2-} и BiBr_6^{3-} . На основании изменений термодинамических характеристик констант устойчивости комплексов BiBr_n^{3-n} Федоров с соавторами [52] считают, что структура BiBr_n^{3-n} с $n = 1$ —4 является тетраэдрической. Вследствие этого имеют место примерно одинаковые изменения ΔH_n и ΔS_n на первых четырех ступенях. На пятой и шестой ступенях координации тетраэдрическая конфигурация структуры комплексов меняется на октаэдрическую. При этом характер изменения ΔH_n и ΔS_n на данных ступенях координации отличается от таковых изменений на первых четырех ступенях. Присоединение пятого бромид-иона к BiBr_4^- идет через молекулу воды, а с присоединением шестого Br^- тетраэдрическая структура полностью переходит в октаэдрическую.

Иодидные растворы. Комплексообразование висмута с иодид-ионами в растворах протекает с образованием комплексов состава BiI_n^{3-n} с $n = 1-6$. Федоровым с соавторами [53] показано, что иодидные комплексы висмута с $n = 1-4$ образуются лишь при концентрациях иодид-ионов $\leq 10^{-2}$ г-ион/л, причем висмут находится в области малых концентраций иодид-ионов в растворе преимущественно в виде нейтральной молекулы BiI_3 . В области концентраций иодид-ионов $10^{-2}-10^{-1}$ г-ион/л в растворе преобладают ионы BiI_5^{2-} и BiI_6^{3-} , а при концентрациях иодид-ионов более 10^{-1} г-ион/л висмут находится в растворе только в виде комплексных ионов BiI_6^{3-} . Значения констант устойчивости иодидных комплексов висмута с повышением температуры от 6 до 45 °С уменьшаются, что свидетельствует об экзотермическом характере образования данных комплексов. На основании отличия характера изменения полного и лиганд-эффекта на пятой и шестой ступенях координации по сравнению с первой—четвертой ступенями цитированные авторы делают вывод об изменении конфигурации тетраэдрической на октаэдрическую при присоединении пятого и шестого иодид-ионов к BiI_4^- .

Роданидные растворы. В роданидных растворах висмут образует с роданид-ионами шесть комплексных ионов состава $\text{Bi}(\text{SCN})_n^{3-n}$. Максимальное координационное число, равное 6, в случае образования роданидных комплексов висмута подтверждают авторы работ [56—59]. При этом показано [56], что увеличение ионной силы раствора приводит к росту устойчивости роданидных комплексов висмута. С увеличением температуры значения констант устойчивости роданидных комплексов висмута с $n = 1-4$ возрастают. Последнее свидетельствует, что образование роданидных комплексов висмута протекает со значительными положительными изменениями энтальпии и энтропии. Положительные изменения энтропии, по-видимому, обусловлены дегидратацией сольватированного иона Bi^{3+} , а положительные изменения энтальпии свидетельствуют о преобладающем ионном характере связей в роданидных комплексах состава $\text{Bi}(\text{SCN})_n^{3-n}$ [56].

Таким образом, гидролиз висмута в водных растворах протекает ступенчато с последовательным образованием гидроксокомплексов состава $\text{Bi}(\text{OH})^{3-n}$ и их полимеризацией. При концентрациях $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л висмут существует в виде моноядерных форм, и при pH, равном 0, около 4 % висмута находится в виде первого гидроксокомплекса $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$; в области pH 4—12 весь висмут находится в форме $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$, а при pH 14 — в виде анионного гидроксокомплекса $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$. В присутствии нитратных и хлоридных лигандов висмут образует смешанные гидроксоанионные комплексы. При концентрациях более $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в разбавленных растворах кислот (pH 0,5—5) висмут существует в виде полиядерных гидроксокомплексов, а при концентрации в растворе $> 0,1$ моль/л в области pH 0,5—2 висмут существует в растворе преимущественно в виде шестиядерного оксогидроксокомплекса состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$. В относительно кислых растворах с концентрацией ≥ 1 моль/л висмут образует ступенчато комплексы с нитрат-, сульфат-, галогенид-, роданид-ионами и

тиомочевинной. Способность к комплексообразованию висмута меняется в широком диапазоне от полного отсутствия комплексообразования с перхлорат-ионами до образования прочных комплексов с галогенид-ионами. Из сопоставления устойчивости хлоридных, бромидных и иодидных комплексов висмута следует, что стабильность галогенидных комплексов увеличивается в ряду $\text{BiCl}_n^{3-n} - \text{BiBr}_n^{3-n} - \text{BiI}_n^{3-n}$ [53].

При образовании комплексов висмута в водных растворах обычно реализуется координационное число 6, а реакция образования протекает ступенчато с предварительным удалением молекул воды из внутренней сферы иона Bi^{3+} и образованием внутрисферных комплексов. Однако в последнее время в литературе появились данные об образовании комплексов висмута в растворе с координационным числом больше, чем 6. Так, из данных работы [60] следует, что в результате образования смешанных соединений висмута в водном растворе с этилендиаминтетраацетат-ионом и следующими лигандами (Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^{2-} , Thio, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-}) возможно образование комплексов, в которых для висмута реализуется координационное число 7. Кроме того, в работе [61], посвященной исследованию образования тиомочевинных комплексов висмута в водном растворе, установлено, что максимальное координационное число комплексов состава $\text{Bi}(\text{Thio})_n^{3+}$ равно 8. При этом значения ступенчатых констант устойчивости тиомочевинных комплексов аномально изменяются с ростом n в пределах 1—8, а значения логарифмов общих констант устойчивости комплексов равны: $\lg\beta_1 = 1,42$; $\lg\beta_2 = 2,51$; $\lg\beta_4 = 7,25$; $\lg\beta_5 = 8,20$; $\lg\beta_6 = 9,95$; $\lg\beta_8 = 11,17$ (25 °C, $\mu = 1$ (H, Na)ClO₄) [61, 62].

Литература

1. Польшвинный И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А. Висмут. — Алма-Ата: Наука, 1989. — 316 с.
2. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. — 408 с.
3. Федоров П. И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий: Уч. пособие/ МИХМ. — М., 1986. — 92 с.
4. Основы металлургии. Т.5/ Отв. ред. Н. С. Грейвер, Н. П. Сажин, И. А. Стригин, А. В. Троцкий. — М.: Металлургия, 1968. — 632 с.
5. Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of cations. — N.Y.: J. Wiley, 1976. — 512 p.
6. Антонович В. П., Невская Е. М., Шелихина Е. И., Назаренко В. А. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза мономерных ионов висмута// Журн. неорганической химии. — 1975. — Т. 20, вып. 11. — С. 2968—2974.
7. Миланов М., Реш Ф., Халкин В. А. и др. Гидролиз Bi(III) в водных растворах// Радиохимия. — 1987. — Т. 29, № 1. — С. 21—28.
8. Ишина В. А., Иванченко А. Ф., Зив Д. М. Изучение электрохимического выделения висмута из его разбавленных растворов. III. Влияние кислорода и кислотности раствора на потенциалы выделения — растворения висмута// Там же. — 1960. — Т. 2, № 2. — С. 691—693.

9. **Bidleman T. F.** Bismuth-dithizone equilibria and hydrolysis of bismuth ion in aqueous solution// *Anal. Chim. Acta.* — 1971. — Vol. 56. — P. 221—232.
10. **Dragulescu C., Nimara A., Julean I.** Contributions to the bismuth hydrolysis study: I. Spectrophotometric and polarographic investigation on bismuth perchlorate hydrolysis// *Chem. Anal.* — 1972. — Vol. 17, N 3. — P. 631—641.
11. **Лурье Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979. — 480 с.
12. **Коренман И. М., Воронцова Т. Е.** Состояние висмута в растворах// *Тр. по химии и хим. технол.* — 1968. — Т. 3, вып. 1. — С. 75—78.
13. **Nimara A., Julean J.** Contributions to the bismuth hydrolysis study. IV. Equilibrium and rate constants of bismuth perchlorate hydrolysis studied by polarography// *Rev. Roum. Chim.* — 1977. — Vol. 22, N 5. — P. 691—699.
14. **Седова А. А., Симонова Л. Н., Мельчакова Н. В.** Определение констант гидролиза мономерных ионов висмута (III) методом конкурирующей реакции образования его комплекса с висмутолом III// *Журн. неорган. химии.* — 1985. — Т. 30, вып. 6. — С. 1412—1415.
15. **Hataye J., Suganuma H., Ikegami H., Kuchiki T.** Solvent extraction study on the hydrolysis of tracer concentrations of bismuth (III) in perchlorate and nitrate solutions// *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1982. — Vol. 55, N 5. — P. 1475—1479.
16. **Лаптев Ю. В., Колонин Г. Р.** Изучение гидролиза висмута (III) в высокотемпературных растворах// *Журн. неорган. химии.* — 1982. — Т. 27, вып. 10. — С. 2515—2520.
17. **Suganuma H., Shimizu J., Hataye J.** A Solvent-extraction study of the hydrolysis of tracer concentrations of bismuth (III) in chloride solutions// *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1987. — Vol. 60, N 3. — P. 877—883.
18. **Graner F., Sillen L. G.** Hydrolysis of Bi^{3+} ion. Repeated O bridging: A new type of ionic equilibrium// *Acta Chem. Scand.* — 1947. — Vol. 1. — P. 631—655.
19. **Olin A.** The hydrolysis of bismuth (III) in perchlorate medium// *Ibid.* — 1957. — Vol. 11, N 9. — P. 1445—1456.
20. **Tobias R. S.** Studies of hydrolyzed bismuth (III) solutions. P. I. E.m.f. Titrations// *J. Amer. Chem. Soc.* — 1960. — Vol. 82, N 5. — P. 1070—1072.
21. **Maroni V., Spiro T. G.** Normal coordinate analysis for $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$. Evidence for bismuth-bismuth bonding// *Inorg. Chem.* — 1968. — Vol. 7, N 2. — P. 183—188.
22. **Tobias R. S., Tyree S. Y.** Studies on hydrolyzed bismuth (III) solutions. II. Light scattering// *J. Amer. Chem. Soc.* — 1960. — Vol. 82, N 13. — P. 3244—3249.
23. **Sundvall 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. A 34, N 2. — P. 93—98.
24. **Lazarini F.** Tetra-m-hydroxo-tetra-m-oxo-hexabismuth (III) nitrate tetrahydrate, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4] \times (\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Cryst. Struct. Comm.* — 1979. — Vol. 8, N 3. — P. 69—74.
25. **Levy H. A., Danford M. D., Argon P. A.** X-ray diffraction study of bismuth polymer in aqueous perchlorate solution// *J. Chem. Phys.* — 1959. — V. 31. — P. 1458—1461.
26. **Sundvall B.** Crystal structure of tetraoxotetrahydroxohexabismuth (III) perchlorate heptahydrate, $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{HO})_4(\text{ClO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: an X-ray and neutron diffraction study// *Inorg. Chem.* — 1983. — Vol. 22. — P. 1906—1912.
27. **Grenthe I., Toth I.** H NMR studies of the $\text{Bi}^{3+}-\text{HO}^-$ system: Stoichiometric composition of the

- hexanuclear complex and rate of proton exchange of coordinated H_2O and HO^- in mixed acetone/ water solution// Ibid. — 1985. — Vol. 24, N 15. — P. 2405—2407.
28. Федотов М. А., Юхин Ю. М., Шубин А. А., Удалова Т. А. Исследование строения ди-2-этилгексилфосфата тетрагидроксотетраоксогексависмута (III) методом ЯМР ^{31}P , ^{17}O , ^{209}Bi // Журн. неорган. химии. — 1998. — Т. 43, № 2. — С. 307—310.
 29. Бурков К. А., Кожевникова Г. В., Лилич Л. С., Мюнд Л. А. Аква- и гидроксокомплексы в растворах перхлората висмута по данным СКР// Координац. химия. — 1979. — Т. 5, вып. 9. — С. 1328—1331.
 30. Olin A. Studies on the hydrolysis of metal ions. The hydrolysis of the ion $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ in perchlorate medium// Acta Chem. Scand. — 1959. — Vol. 13, N 13. — P. 1791—1808.
 31. Drăgulescu C., Nimară A., Julean I. Contributions to the bismuth hydrolysis Study. II. Spectrophotometric and polarographic investigations on bismuthyl perchlorate hydrolysis// Rev. Roum. Chim. — 1972. — Vol. 17, N 7. — P. 1181—1190.
 32. Drăgulescu C., Nimară A., Julean I. Contributions to the bismuth hydrolysis Study. III. Electrometric investigations on bismuthyl perchlorate hydrolysis// Ibid. — 1974. — Vol. 19, N 9. — P. 1455—1459.
 33. Пешевницкий Б. И., Белеванцев В. И. Принцип Пирсона и энергия связи металл—лиганд// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1975. — № 7, вып. 3. — С. 62—67.
 34. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. — М.: Высш. школа, 1985. — 455 с.
 35. Белеванцев В. И., Пешевницкий Б. Н. Исследование сложных равновесий в растворе. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1978. — 256 с.
 36. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1971. — 592 с.
 37. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Изд-во: АН СССР, 1959. — 207 с.
 38. Smith R. M., Martell A. E. Critical Stability Constants. V. 4. Inorganic complex. — N.Y.; L.: Plenum Press, 1976. — 257 p.
 39. Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants. V. 5. First Supplement. — N.Y.; L.: Plenum Press, 1982. — 604 p.
 40. Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants. V. 6. Second Supplement. — N.Y.; L.: Plenum Publishing Corporation, 1989. — 643 p.
 41. Федоров В. А., Калаш Т. Н., Миронов В. Е. Исследование нитратных комплексов трехвалентного висмута// Журн. неорган. химии. — 1971. — Т. 16, вып. 4. — С. 1014—1019.
 42. Федоров В. А., Шмыдько И. И., Шмыдько Л. И., Калаш Т. Н. Термодинамическое исследование взаимодействия ионов Bi^{3+} и NO_3^- в водных растворах// Координац. химия. — 1978. — Т. 4, вып. 9. — С. 1362—1364.
 43. Васильев В. П., Гречина Н. К. Растворимость BiOCl и BiONO_3 в водных растворах азотной и хлорной кислот// Журн. неорган. химии. — 1967. — Т. 12, вып. 5. — С. 1372—1380.
 44. Капанян Э. Е., Набиванец Б. И. Определение состава и прочности нитратных комплексов висмута методом ионообменной хроматографии// Укр. хим. журн. — 1967. — Т. 33, вып. 9. — С. 961—964.
 45. Федоров В. А., Калаш Т. Н., Черникова Г. Е., Миронов В. Е. Исследование сульфатных комплексов висмута (III)// Журн. физ. химии. — 1971. — Т. 45, вып. 1. — С. 186.

46. **Loman H., van Dalen E.** On the use of cation exchangers for study of complex systems II/ The systems bismuth (III) — bromide, iodide and fluoride// *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1967. — Vol. 29. — P. 699—706.
47. **Loman H., van Dalen E.** On the use of cation exchangers for study of complex systems. A new method for evaluation of the stability constants. The system bismuth-chloride// *Ibid.* — 1966. — Vol. 28. — P. 2037—2053.
48. **Newman L., Hume D. N.** A spectrophotometric study of the bismuth chloride complexes// *J. Amer. Chem. Soc.* — 1957. — Vol. 79, N 17. — P. 4576—4581.
49. **Ahrland S., Grenthe I.** Stability of metal halide complexes in aqueous solution. III. Chloride, bromide, and iodide complexes of bismuth// *Acta Chem. Scand.* — 1957. — Vol. 11. — P. 1111—1130.
50. **Desideri P., Pantani F.** Reduction of bismuth (III) at the dropping electrode in hydrochloric acid solutions// *Ric. Sci.* — 1959. — Vol. 29. — P. 1436—1445.
51. **Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров В. А., Никитенко Т. Ф.** Потенциометрическое исследование хлоридных комплексов висмута// *Журн. неорганической химии.* — 1963. — Т. 8, вып. 8. — С. 1852—1856.
52. **Федоров В. А., Калаш Т. Н., Шмыдько Л. И., Миронов В. Е.** Исследование бромидных комплексов висмута (III)// *Там же.* — 1971. — Т. 16, вып. 9. — С. 2393—2398.
53. **Федоров В. А., Калаш Т. Н., Шмыдько Л. И., Миронов В. Е.** Влияние температуры на образование иодидных комплексов висмута (III)// *Там же.* — 1972. — Т. 17, вып. 8. — С. 2089—2095.
54. **Eve A. J., Hume D. N.** A spectrophotometric investigation of bismuth iodide complexes// *J. Inorg. Chem.* — 1967. — Vol. 6, N 2. — P. 331—339.
55. **Бабко А. К., Голуб А. М.** Изучение галогенидных комплексов висмута// *Сб. статей по общей химии. Т. 1.* — М., Л.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 64—71.
56. **Федоров В. А., Калаш Т. Н., Черникова Г. Е., Миронов В. Е.** О термодинамике образования роданидных комплексов висмута// *Журн. физ. химии.* — 1971. — Т. 45, вып. 6. — С. 1364—1367.
57. **Голуб А. М., Бабко И. А., Левицкая Н. А.** Роданидные комплексы висмута// *Укр. хим. журн.* — 1959. — Т. 25, вып. 5. — С. 570—572.
58. **Kingery W. D., Hume D. N.** A spectrophotometric investigation of Bi thiocyanate complexes// *J. Amer. Chem. Soc.* — 1949. — Vol. 71. — P. 2393—2397.
59. **D'Amore G., Corigliano F.** Determinazione spettrofotometrica del bismuto cme solfocianuro nei materiale a base di Al, Pb, Cu, e Sn// *Atti. Della. Soc. Peloritana Dis. Fis. Mat. e Naturale.* — 1965. — Vol. 11, N 3. — P. 239—254.
60. **Ершова С. Д., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. и др.** Образование смешанных соединений висмута (III) с этилендиаминтетраацетат-ионом и монодентатными лигандами в водных растворах// *Журн. неорганической химии.* — 1982. — Т. 27, вып. 10. — С. 2510—2515.
61. **Головнев Н. А., Егизарян М. Б., Федоров В. А., Миронов В. Е.** Образование тиомочевинных комплексов висмута (III) в водном и водно-спиртовом растворах// *Там же.* — 1996. — Т. 41, вып. 1. — С. 104—107.
62. **Головнев Н. Н.** Закономерности образования фторидных и тиомочевинных комплексов р-элементов в водных растворах: Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. — Красноярск: Сиб. гос. технол. ун-т, 1998. — 45 с.

ГЛАВА 3

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ВИСМУТА

Гидрометаллургия висмута нашла широкое применение в настоящее время лишь в процессах получения соединений, и она основана на использовании в качестве исходного сырья металла. Получают соединения из металла марки Вил путем его растворения в азотной кислоте с последующей гидролитической очисткой [1]. При этом стадия приготовления растворов связана с выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота. К 2000 г. мировое потребление висмута и его соединений составляет 5—6 тыс. т в год. В связи с этим производство соединений висмута становится серьезным фактором загрязнения окружающей среды. В то же время предложено большое число гидрометаллургических схем извлечения висмута из концентратов от переработки свинцовых, медных, оловянных, вольфраммолибденовых руд, содержащих обычно 0,1—2 % Вi [2—5], но пока они практически не используются в промышленности. В процессе выщелачивания таких концентратов получают хлоридсодержащие растворы, концентрация висмута в которых составляет всего 1—10 г/л, а концентрация примесных металлов (железа, меди, свинца) существенно выше. Переработка этих растворов гидролизом с получением соединений висмута реактивной чистоты — трудно выполнимая задача, так как наряду с концентрированием висмута и эффективной его очисткой от примесных металлов, требуется очистка конечного продукта от хлорид-ионов до концентрации $\leq 0,001$ %. В последнее время для извлечения, концентрирования и очистки редких, радиоактивных и цветных металлов широко используются процессы экстракции и сорбции.

В настоящей главе рассмотрен вопрос получения растворов солей висмута и возможности его извлечения, концентрирования и очистки при переработке растворов с использованием методов гидролиза, экстракции и сорбции.

3.1. Получение растворов солей висмута

В процессе получения соединений висмутсодержащие продукты обрабатывают растворами минеральных кислот, поскольку растворимость висмута в щелочных реагентах невелика и составляет, например, в случае оксида для концентраций гидроксида натрия 1, 2 и 8 моль/л соответственно 0,013, 0,026 и 0,049 г/л [6]. Растворимость

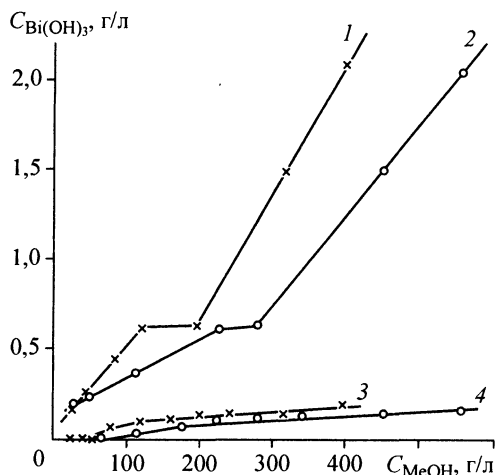


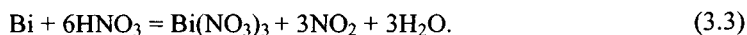
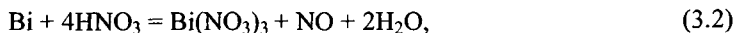
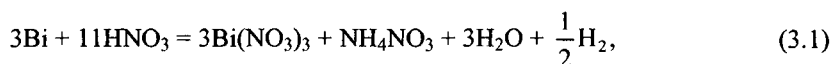
Рис. 3.1. Растворимость гидроксида висмута в растворах NaOH (1, 3) и KOH (2, 4).

Температура, °C: 100 (1, 2) и 20 (3, 4) [7].

гидроксида висмута в растворах гидроксидов натрия и калия также низка [7], и даже при температуре процесса 100 °C и концентрации гидроксида натрия в растворе 400 г/л, а калия 560 г/л концентрация гидроксида висмута в растворе составляет соответственно 2,120 и 2,054 г/л (рис. 3.1). Металлический висмут и его сплавы медленно растворяются в соляной и серной кислотах. Так, при обработке гранул металла при 60 °C в течение 36 ч концентрация Bi в растворе в случае соляной кислоты (6 и 12 моль/л) составляет всего 1,88 и 2,85 г/л, а в случае серной (4, 9 и 18 моль/л) — соответственно 0,28, 0,35 и 2,3 г/л. Растворение металлического висмута в

концентрированных растворах хлорной кислоты протекает со взрывом [6].

Одним из лучших растворителей висмута, его сплавов и соединений является азотная кислота. Однако без доступа воздуха HNO_3 висмут не растворяет, а на воздухе процесс растворения металла разбавленными растворами кислоты протекает с предварительным его окислением кислородом воздуха до оксида [8]. На стадии растворения металлического висмута в азотной кислоте обычно используют растворы с концентрацией 7—9 моль/л. При этом около 50 % кислоты выделяется в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, которые необходимо улавливать. Из [9] следует, что процесс растворения висмута в азотной кислоте в зависимости от ее концентрации может быть представлен в виде следующих реакций:



Реакция (3.1) имеет место при растворении висмута в разбавленных растворах кислоты, реакция (3.2) — в случае, когда концентрация кислоты составляет 2,5—7,0 моль/л, а реакция (3.3) протекает при концентрации азотной кислоты в растворе более 7,0 моль/л.

Для разрушения оксидов азота в процессе растворения висмута и сплавов на его основе предложено использовать карбамид [9], перекись водорода [10] или подачу

кислорода в зону растворения [11]. Однако добавление в раствор азотной кислоты перекиси водорода (4,1—9,3 %) или карбамида (~5 %) устраняет выделение в атмосферу оксидов азота, но при этом существенно снижается скорость растворения висмута. Последнее связано с разрушением каталитически воздействующих на процесс растворения продуктов восстановления азотной кислоты и уменьшением активности кислоты [9]. С целью устранения дорогостоящего окислителя (перекиси водорода) в [11] исследовано растворение металлического висмута в азотной кислоте с подачей кислорода и показано, что при растворении металла необходимо использовать разбавленную (~1,5 моль/л) кислоту до начала гидролиза Bi с образованием оксогидроксонитрата. Однако концентрация висмута при этом не превышает 60 г/л. Взаимодействие насыщенного ионами ртути раствора кислоты с амальгамой висмута по реакции фазового обмена позволяет получать концентрированные растворы солей висмута, но они могут содержать ионы ртути (до $1 \cdot 10^{-2}$ г/л) [12]. Для получения висмутосодержащих растворов из металлического висмута и сплавов на его основе целесообразно, на наш взгляд, проводить их предварительное окисление с последующим растворением в соответствующих минеральных кислотах.

Силлен [13] получал оксид висмута плавлением металла в графитовой печи при 800 °С в токе кислорода с последующим быстрым охлаждением паров. Шумб и Риттнер [14] для создания высокой температуры использовали электрическую дугу между графитовым электродом и поверхностью расплавленного металла в графитовом тигле при постоянном токе кислорода. Показана возможность синтеза высокодисперсного оксида с размером частиц 1—20 мкм в специальном реакторе, позволяющем получать пары висмута в атмосфере инертного газа при нагревании металла до 800 °С с последующим их окислением кислородом воздуха при охлаждении до 250 °С [15]. Следует отметить, что пары висмута и расплав его оксида обладают высокой реакционной способностью, вследствие чего получаемый этими способами оксид может быть загрязнен материалом тигля и реактора.

Практический интерес представляет метод получения оксида из металлического висмута, предложенный Хиллом [16] и состоящий в нагревании смеси металла и нитрата натрия до полного расплавления с образованием оксида по реакции:



(который выделяется из реакционной смеси при ее обработке водой). Однако для очистки от нитрита натрия необходима многократная промывка продукта водой, причем реакция синтеза с использованием нитрата натрия сильно экзотермична и может сопровождаться взрывом [17].

Окислять металлический висмут можно путем предварительного диспергирования металла введением при перемешивании в его расплав оксида висмута или карбоната натрия. При введении в расплав металлического висмута ($t_{\text{пл}} = 271$ °С) при 350 ± 50 °С и перемешивании в течение 1 ч 20—30 % оксида висмута или карбоната

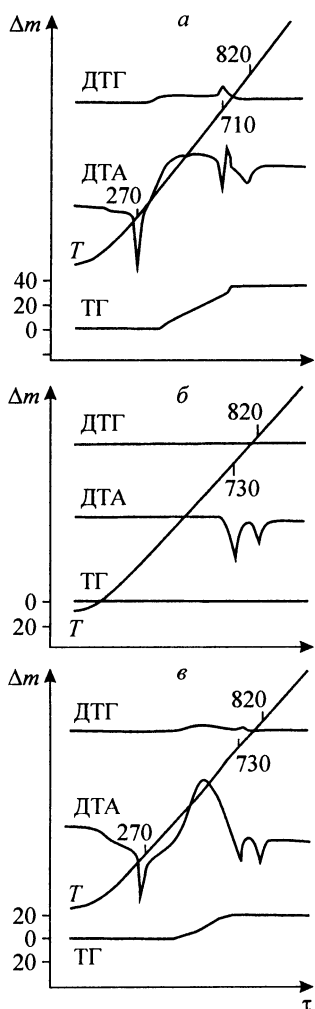
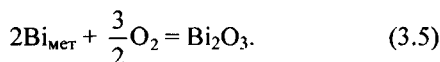


Рис. 3.2. Дериватограммы образцов, полученных при добавлении в расплав металлического висмута при 350 °С 30 % Bi_2O_3 (а), 20 % Na_2CO_3 (б) и после окисления образца а в течение 4 ч при 600 °С (б). Масса образцов — 500 г, Δm — потеря массы, мг, τ — время. Скорость нагревания — 10 град. в мин.

натрия удастся осуществлять диспергирование металла с получением мелкокристаллического порошка с размером частиц не более 3 мкм. В результате операции диспергирования удастся увеличить реакционную поверхность металлического висмута и соответственно повысить способность его к окислению.

Данные термического анализа (рис. 3.2, а) свидетельствуют, что при нагревании полученного порошка на первой стадии имеет место плавление металлического висмута (эндозффект при 271 °С). С повышением температуры выше 320 °С начинается окисление металла кислородом воздуха, и при температуре 710—730 °С при переходе моноклинной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеет место полное доокисление металла (экзоэффект при 710 °С). При повышении температуры до 600 °С и перемешивании порошка в реакторе в течение 4 ч имеет место практически полное окисление металла. Из рис. 3.2, б видно, что на кривой ДТА присутствуют только эндозффекты при 730 и 824 °С, обусловленные соответственно переходом моноклинной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и плавлением оксида висмута [18], которые протекают без изменения массы. Реакция окисления металлического висмута кислородом воздуха может быть представлена уравнением



Диспергирование металла может быть осуществлено также непосредственным введением в расплав карбоната натрия. Последнее позволяет исключить использование на стадии диспергирования технического оксида Вi. Так, введение в расплав металлического Вi при перемешивании карбоната натрия при весовом соотношении Na_2CO_3 — висмут, равном 0,2, позволяет получить мелкодисперсный порошок с размером частиц не более 2 мкм. Однако продукт содержит висмут в виде металла и оксида. Для полного перевода металла в оксид необходимо повышение тем-

пературы прокаливания до $\geq 550^\circ\text{C}$ (рис. 3.2, в). При перемешивании порошка в течение 4 ч при температуре 560°C имеет место практически полное окисление висмута, а термограмма промытого водой порошка соответствует рис. 3.2, б. На стадии промывки продукта водой получают раствор карбоната натрия, который может быть использован в качестве щелочного реагента при переработке висмутсодержащих растворов.

Растворимость в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ исследована наиболее полно для растворов соляной кислоты, и результаты обобщены в монографии [7]. Данная система исследовалась при температурах 18, 25, 30, 40 и 60°C [7, 19—22]. При этом результаты выражают обычно в мас. % (рис. 3.3). Из рисунка видно, что данные разных исследователей по растворимости оксида висмута в соляной кислоте находятся в хорошем согласии. С ростом концентрации кислоты и температуры процесса растворимость оксида

возрастает. Следует отметить, что имеющиеся данные по составу твердых фаз несколько противоречивы. Так, Джекобс [19], Уразов, Киндяков и Снайдерман [20] считают, что в разбавленных растворах соляной кислоты (до ~ 31 мас. %) твердая фаза представляет собой $\text{BiOCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, и с дальнейшим ростом концентрации кислоты осадок имеет состав BiOCl , $\text{BiCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, BiCl_3 и $\text{BiCl}_3\cdot\text{HCl}$ [19] или BiOCl , $\text{BiCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ [20]. Однако Джеллинек и Кюн [21], Златев, Славова и Трандафелов [22] считают, что гидратная форма оксохлорида висмута отсутствует и в области концентраций кислоты 1,90 — 32 мас. % твердая фаза представляет собой только BiOCl , которая с дальнейшим ростом концентрации кислоты имеет состав $\text{BiCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ и BiCl_3 [22].

Растворимость оксохлорида висмута состава BiOCl в растворах хлорной и азотной кислот различной концентрации исследована Васильевым и Гречиной [23, 24], а BiOCl и BiOBr в растворах азотной кислоты — Яцимирским [25]. Показано [23], что

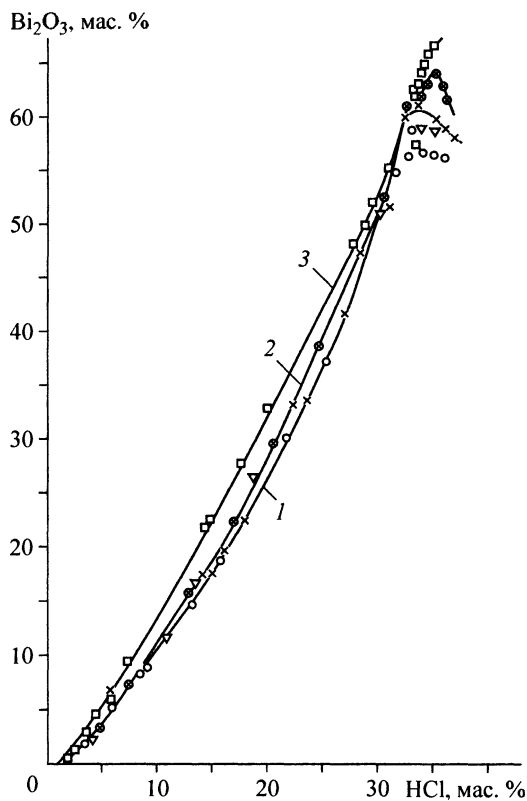


Рис. 3.3. Изотерма растворимости в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$.

1 — 25°C (x) [23], 30°C (o) [19], (v) [7]; 2 — 40°C (⊗) [22]; 3 — 60°C (□) [20].

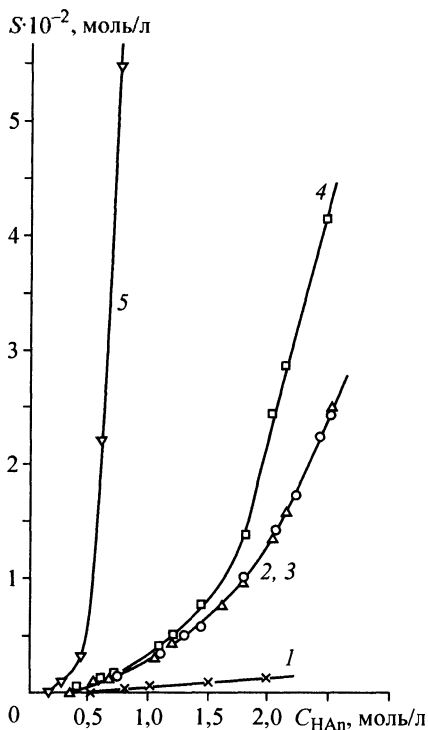
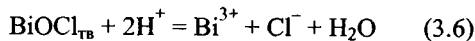
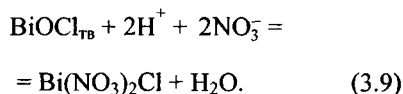
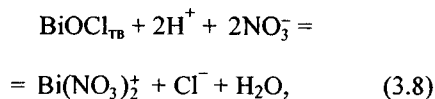
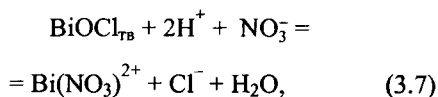


Рис. 3.4. Растворимость BiOCl (1—3) и BiOBr (4) в растворах хлорной (1), соляной (5) и азотной (2—4) кислот при 25 °C.

при растворении оксохлорида Bi в HClO_4 висмут находится в растворе преимущественно в виде иона $\text{Bi}_{\text{aq}}^{3+}$, а реакция растворения протекает по уравнению



с константой равновесия $(2,45 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$. Из рис. 3.4 видно, что в случае соляной и азотной кислот растворимость оксохлорида висмута существенно выше. Это обусловлено образованием в растворах соответственно хлоридных и нитратных комплексов висмута. Авторы [24] считают, что образование нитратных комплексов висмута протекает по уравнениям:



Значения констант равновесия реакций (3.6)—(3.9), по данным растворимости BiOCl в растворах HNO_3 , соответственно $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$, $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$, $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ и $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$.

Следует отметить хорошую сходимость данных по растворимости BiOCl в азотной кислоте, полученных в работах [24, 25]. Однако из данных Яцимирского [25] по растворению оксохлорида и оксобромида висмута в азотной кислоте следует, что в кислых растворах HNO_3 процесс растворения протекает по уравнению



и висмут присутствует в растворах преимущественно в виде ионов BiCl^{2+} и BiBr^{2+} . При низких концентрациях кислоты процесс растворения протекает частично и по уравнению (3.6). Константы равновесия реакции (3.10) в случае оксохлорида и оксобромида висмута соответственно $2,9 \cdot 10^{-3}$ и $3,7 \cdot 10^{-3}$.

Растворимость BiOCl в соляной кислоте с ростом концентрации хлорида кальция существенно возрастает (рис. 3.5), что обусловлено образованием в растворе хлоридных комплексов висмута. При этом растворимость оксохлорида висмута тем выше, чем выше концентрация в растворе соляной кислоты [26]. Цитированные авторы считают, что при значениях $\text{pH} < 1,5$ реакция протекает по уравнениям (3.6) и (3.10), в области значений $2 < \text{pH} < 4$ в растворе доминирует катион $\text{BiO}^+_{(\text{aq})}$, а увеличение растворимости оксохлорида висмута при $\text{pH} > 4,5$ связано с образованием полиядерных гидроксокомплексов состава $\text{Bi}_9(\text{OH})^{7+}_{20}$ и $\text{Bi}_9(\text{OH})^{3+}_{22}$. Добавление тиомочевины также существенно повышает растворимость BiOCl в растворах HClO_4 , что связано с образованием в растворе комплексных ионов состава: BiThio^{3+} , BiThioCl^{2+} , $\text{Bi}(\text{Thio})_2\text{Cl}^{2+}$ и $\text{Bi}(\text{Thio})_3\text{Cl}^{2+}$ [27].

Из диаграммы растворимости системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ в области температур от 0 до 85 °С (см. рис. 3.6) следует, что в области высоких концентраций кислоты висмут кристаллизуется из раствора в виде пентагидрата нитрата состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [28].

Растворимость S оксонитрата висмута в азотной кислоте (рис. 3.7) исследовалась в [29–31]. Следует отметить, что состав оксонитрата принимают обычно в виде BiONO_3 . Однако, как следует из литературных данных, он более сложен, и основной нитрат висмута, полученный при обычных температурах, имеет состав $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [32, 33]. Этим, по-видимому, и объясняется некоторое отличие в экспериментально полученных значениях S в зависимости от исходной концентрации HNO_3 .

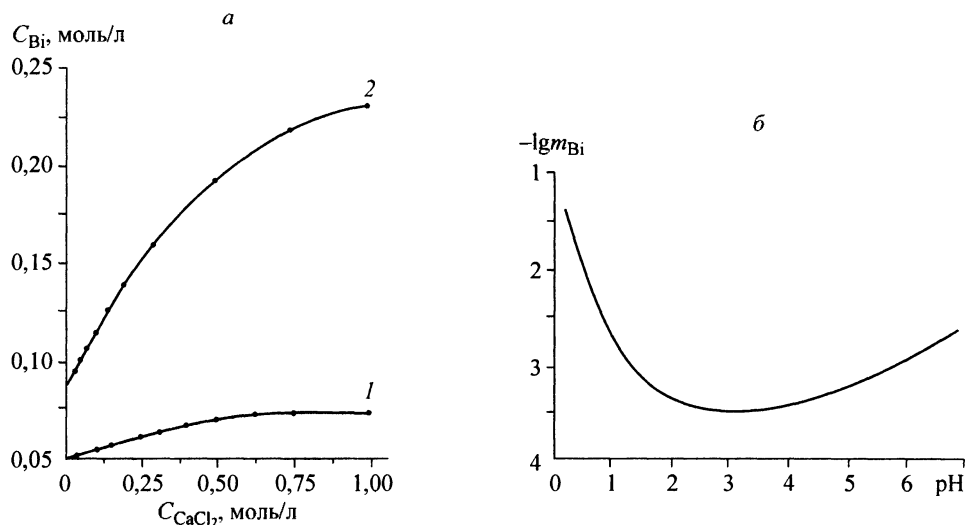


Рис. 3.5. Растворимость BiOCl при 25 °С в зависимости от концентрации в растворе хлорида кальция (а) и от значений pH раствора (б). C_{HCl} , моль/л: 0,1 (1), 0,5 (2), m_{Bi} — концентрация висмута, моль/1000 г H_2O .

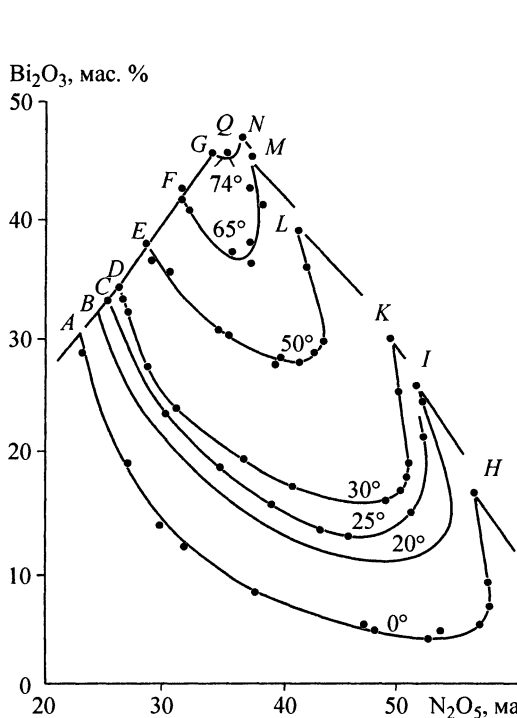


Рис. 3.6. Растворимость в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ [28].

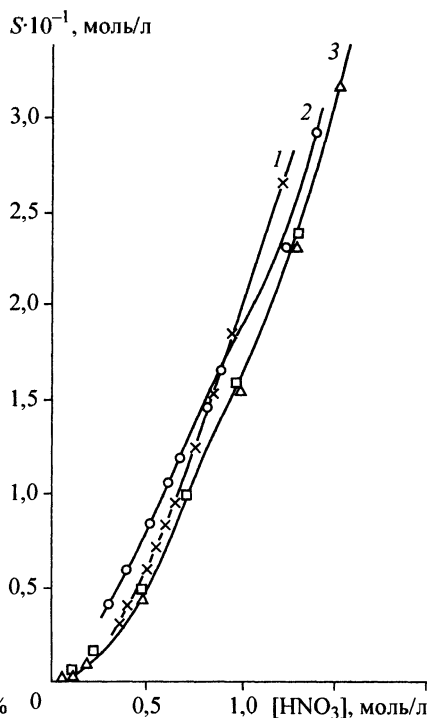
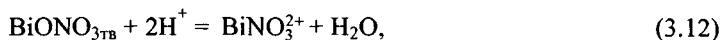
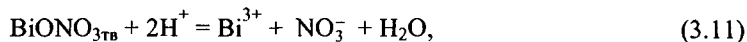


Рис. 3.7. Растворимость BiONO_3 в растворах хлорной (2) и азотной (1, 3) кислот, о, х — [23], □ — [30] (25 °C); Δ — наши данные (22 °C).

Согласно данным Васильева и Гречиной [23], процесс растворения оксонитрата висмута в растворах хлорной кислоты протекает по уравнениям:



и растворимость в данном случае может быть определена по уравнению

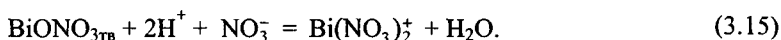
$$S = K_1 \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_3^-]} + K_2 [\text{H}^+]^2 \quad (3.13)$$

или

$$\frac{[\text{NO}_3^-]}{S[\text{H}^+]^2} = K_1 + K_2 [\text{NO}_3^-], \quad (3.14)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия соответствующих реакций.

Несколько меньшую растворимость BiONO_3 при малых концентрациях кислоты в случае HNO_3 авторы [23] объясняют влиянием одноименного иона NO_3^- в равновесии (3.11), а увеличение растворимости оксонитрата висмута в HNO_3 — с увеличением ее концентрации за счет образования нитратных комплексов висмута по уравнениям (3.12) и (3.15):



При этом растворимость оксонитрата висмута в растворах азотной кислоты выражается уравнением [24]

$$\frac{S}{[\text{H}^+]^2} - \frac{K_1}{[\text{NO}_3^-]} = K_2 + K_3[\text{NO}_3^-], \quad (3.16)$$

где K_3 — константа равновесия реакции (3.15).

Значения констант равновесия реакций (3.11), (3.12) и (3.15) соответственно $(1,0 \pm \pm 0,2) \times 10^{-2}$, $0,27 \pm 0,03$ и $0,30 \pm 0,03$.

Из данных по растворимости в системе $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3] \times \times (\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.8) следует, что кривая растворимости проходит через максимум в области равновесной концентрации азотной кислоты ~ 1 моль/л. При этом максимальная концентрация висмута в растворе составляет ~ 560 г/л (2,7 моль/л). С повышением температуры растворимость оксогидроксонитрата висмута снижается. Последнее обусловлено тем, что комплексобразование висмута с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям и с ростом температуры константы устойчивости нитратных комплексов висмута

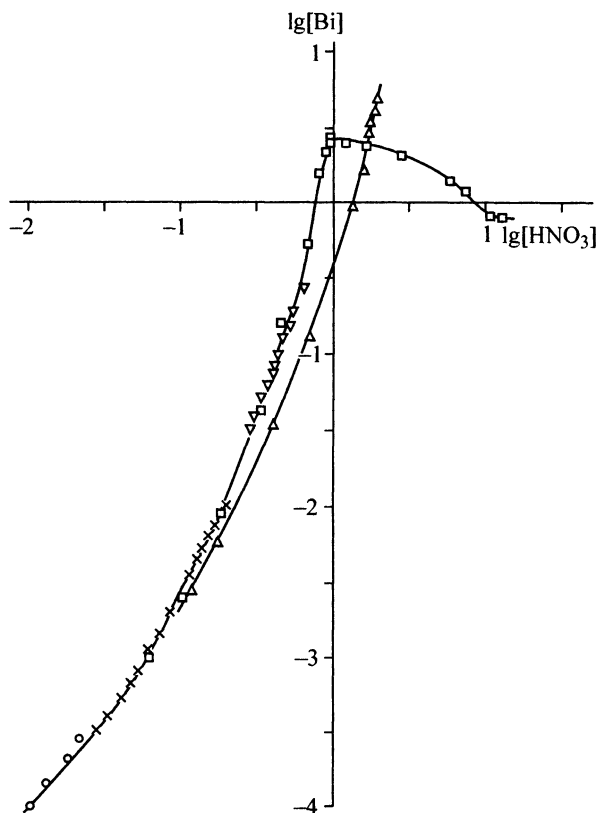


Рис. 3.8. Зависимость концентраций висмута в растворе от концентрации свободной HNO_3 при растворении оксогидроксонитрата висмута.

Температура процесса, °C: 22 (□) и 75 (Δ); 25 (▽) [23], (x) [30], (o) [29].

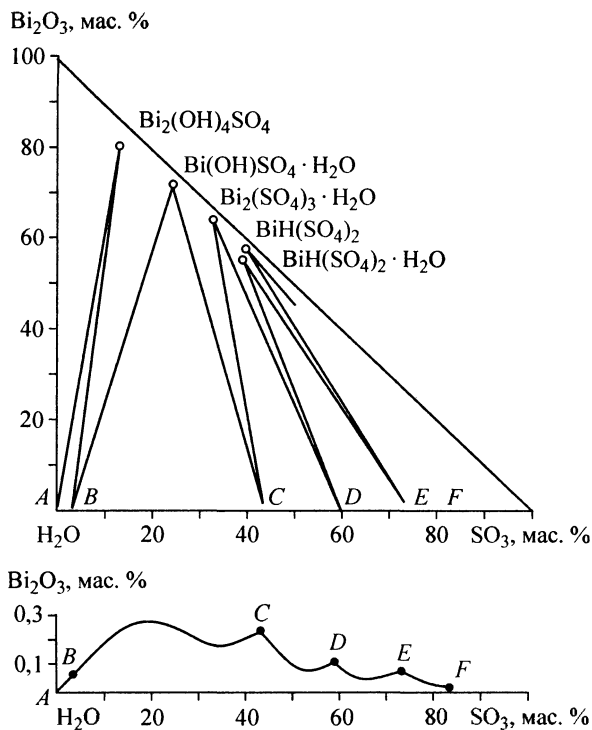


Рис. 3.9. Растворимость в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °C [5] (внизу приведен увеличенный масштаб Bi_2O_3 , мас. %).

зависимости $\lg [\text{Bi}]\text{--}\lg [\text{HNO}_3]$ в области концентрации свободной $\text{HNO}_3 > 1,2$ моль/л, как свидетельствуют рентгенографические исследования [35], имеет место образование нитрата висмута состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что согласуется с ранее проведенными Руттенем исследованиями по растворению оксида висмута в азотной кислоте [36]. Следует также отметить хорошее согласие полученных нами данных по растворимости оксогидроксонитрата висмута в азотной кислоте (см. рис. 3.8) с данными, полученными ранее Васильевым и Гречиной [24], Гаттовым и Шоттом [29], Свайнгартном и Гарретом [30].

Растворимость оксонитрата висмута в растворах азотной кислоты предложено определять по уравнению (3.14). Однако данные исследования проводят обычно при высокой равновесной концентрации нитрат-ионов в растворе (0,34—1,1 моль/л [25]), что требует учитывать, наряду с образованием в растворе комплексов BiNO_3^{2+} , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$, также и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_4^-$ [34]. Кроме того, концентрация висмута в растворе при этом достигает значений 0,265 моль/л, что требует учитывать и образование полиядерных катионов [37].

снижаются [34]. Обращает на себя внимание отсутствие при этом нисходящего участка зависимости $\lg [\text{Bi}]\text{--}\lg [\text{HNO}_3]$, что связано, по-видимому, со сдвигом равновесия при повышении температуры в сторону образования в растворе поликатионов $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$, препятствующих кристаллизации нитрата висмута. Из данных рентгенографических исследований следует, что на восходящем участке зависимости $\lg [\text{Bi}]\text{--}\lg [\text{HNO}_3]$ с ростом концентрации кислоты состав твердой фазы меняется и в области концентрации свободной кислоты 0,8—1,0 моль/л оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ переходит практически полностью в соединение состава $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5 \times \text{H}_2\text{O}$. На нисходящем участке

Изотермы растворимости в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ приведены в монографии Федорова [5]. Из рис. 3.9 следует, что с ростом концентрации SO_3 состав твердой фазы меняется от $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ к $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiH}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{BiH}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ранее данная система исследовалась Уразовым, Киндяковым и Чуканом [38]. При этом в качестве исходного соединения использовался гидроксид висмута. Изотерма растворимости в данной системе была представлена в виде трех ветвей *AB*, *BC* и *CD*. Первой ветви диаграммы соответствуют насыщенные растворы с содержанием до 2,2 % SO_3 , которые находятся в равновесии с твердыми растворами $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SO}_3$. Второй ветви диаграммы с содержанием от 2,2 до 43 % SO_3 отвечают насыщенные растворы, находящиеся в равновесии с твердой фазой состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SO}_3$, а третьей ветви — насыщенные растворы с содержанием от 43 до 73,3 % SO_3 , которые находятся в равновесии с твердой фазой состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3$ или $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ [38]. Растворимость Bi_2O_3 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ мала и составляет десятые доли процента. Следует отметить, что растворимость сульфата висмута в системах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ [7] также мала, и с ростом концентрации сульфата аммония в насыщенном растворе с 23,50 до 41,13 мас. % она повышается всего от 0,100 до 0,14 мас. %, а с ростом концентрации сульфата лития с 14,92 до 36,20 мас. % — от 0,09 до 0,16 мас. %. Произведение растворимости сульфата висмута составляет всего $2,5\cdot 10^{-17}$ [5].

На рис. 3.10 приведена зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации минеральной кислоты при растворении Bi_2O_3 , из которой видно, что при растворении оксида наибольшая концентрация висмута имеет место в случае хлорной кислоты и 1 моль кислоты растворяет ~1 моль оксида. В ранних работах это объясняли образованием хорошо растворимой в воде основной соли состава $\text{BiOClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6] или $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ [5]. Однако из

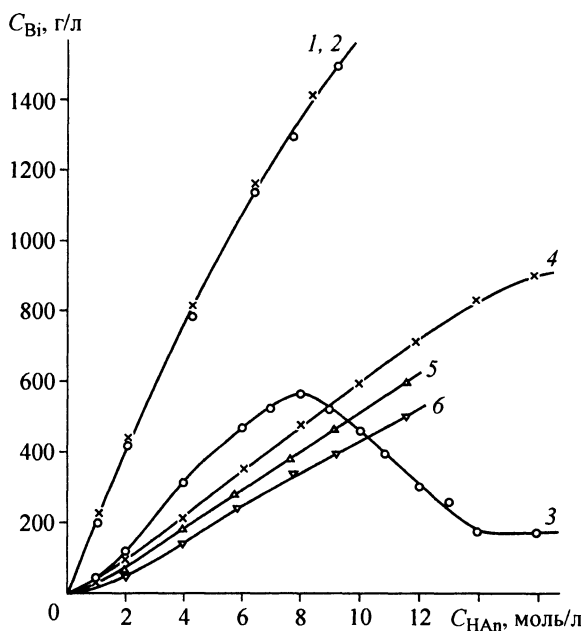


Рис. 3.10. Зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации кислоты при растворении Bi_2O_3 :

1, 2 — HClO_4 ; 3, 4 — HNO_3 ; 5, 6 — HCl ; 1, 3, 6 — 22°C ; 2, 4, 5 — 60°C .

результатов последних исследований следует, что висмут находится в хлорнокислых растворах в виде полиядерного комплекса $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ [39]. Концентрация висмута в растворе снижается в ряду $\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$, т.е. растворимость снижается в ряду перхлораты > нитраты > хлориды > сульфаты висмута. Повышение температуры в случае HClO_4 практически не увеличивает концентрацию висмута в растворе. В соляной кислоте с ростом температуры растворимость Bi_2O_3 возрастает, поскольку комплексообразование висмута с хлорид-ионами протекает в основном по эндотермическим реакциям и с ростом температуры значения констант устойчивости хлоридных комплексов висмута увеличиваются [40]. В азотной кислоте повышение температуры процесса снижает растворимость Bi_2O_3 , так как комплексообразование висмута с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям [34]. Нисходящий участок температурной зависимости (концентрация свободной кислоты > 1,2 моль/л) соответствует области кристаллизации кристаллогидрата нитрата висмута состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [36]. Следует отметить низкую концентрацию висмута при растворении Bi_2O_3 в серной кислоте, которая в области температур 20—60 °С не превышает 4,0 г/л.

Основной путь увеличения производства соединений висмута — гидрометаллургическая переработка медно-висмутовых концентратов, которые содержат обычно 0,1—2,0 % висмута. Растворимость сульфида висмута (Bi_2S_3) в сульфидно-щелочных растворах мала. Она возрастает с ростом концентрации в растворе как гидроксида натрия или калия, так и соответствующего сульфида. Однако даже в концентрированных растворах (137,5 г/л K_2S , 70 г/л KOH и 78 г/л Na_2S , 40 г/л NaOH) растворимость сульфида висмута составляет соответственно 2,354 и 0,838 г/л [7]. Растворимость сульфида висмута в соляной кислоте также невелика, и при концентрации 2,0 моль/л HCl (90 °С) равновесная концентрация висмута в растворе составляет 0,385 г/л. Введение в раствор комплексообразователей (хлорида кальция или магния) приводит к существенному повышению концентрации висмута в растворе [2]. При растворении висмутина концентрация висмута в растворе возрастает с ростом концентрации кислоты и температуры (табл. 3.1). В случае использования растворов с концентрацией 2 моль/л HCl и 250 г/л CaCl_2 или 200 г/л MgCl_2 при температуре 90 °С концентрация висмута в растворе достигает соответственно 31,36 и 21,19 г/л. Из табл. 3.1 видно, что растворимость галеновисмутина (PbBi_2S_4) в солянокислом (2 моль/л) растворе хлорида кальция или магния также возрастает с ростом концентрации кислоты, температуры и почти в два раза превышает растворимость висмутина.

В России исследования по гидрометаллургической переработке висмутсодержащих сульфидных руд были проведены впервые Сажиным и Дулькиной [41], которые предложили выщелачивание висмута проводить солянокислым раствором хлорного железа. В настоящее время для переработки висмутсодержащих сульфидных концентратов на стадии выщелачивания висмута обычно используют растворы соляной кислоты в присутствии окислителей (азотной кислоты, перекиси водорода, кислорода,

хлорного железа, двуокиси марганца) [2—5]. Предложены схемы с использованием на стадии выщелачивания висмута солянокислых или сернокислых растворов в присутствии комплексообразователей: хлоридов натрия, аммония или кальция [2—5, 42—45]. В данном случае удастся на стадии выщелачивания переводить в раствор наряду с висмутом и серебро, свинец, медь. Для выщелачивания висмута предложено использовать также солянокислый раствор, содержащий хлорид натрия с добавлением нитрата натрия [46] или иодида и перманганата калия [47]. Перевод висмута в раствор при вскрытии бедных медно-висмутовых концентратов предложено проводить смесью серной, азотной кислот и хлорида натрия [48], а золотомышьяковистых концентратов растворами азотной кислоты [49].

Выбор реагента для выщелачивания зависит от состава исходного сырья. Для комплексной переработки свинецсодержащих концентратов применение на стадии выщелачивания серной кислоты нецелесообразно, поскольку сульфид свинца, сопутствующий висмуту, переходит в нерастворимые сульфаты, которые остаются в кеке.

Таблица 3.1

Растворимость висмута (а, б) и галеновисмута (в, г) в зависимости от температуры и концентрации соляной кислоты в присутствии 250 г/л CaCl_2 (а, в) и 200 г/л MgCl_2 (б, г) [44]

$\text{HCl}_{\text{исх.}}$, моль/л	Равновесная концентрация висмута (г/л) при различных температурах, °С			
	25	50	75	90
<i>а</i>				
0,4	0,051	0,726	3,338	4,470
0,6	0,290	1,219	4,404	6,966
1,0	0,412	2,728	7,546	11,610
1,4	0,522	6,966	11,610	16,254
2,0	1,712	8,708	17,415	31,360
<i>б</i>				
0,6	0,627	1,655	3,822	5,806
1,0	0,830	2,177	7,432	8,941
1,4	1,161	4,877	12,193	15,386
2,0	2,090	9,419	16,257	21,192
<i>в</i>				
0,4	—	4,0	4,35	4,5
0,6	—	4,2	13,50	24,2
1,0	—	18,5	26,0	51,9
1,4	—	24,5	39,2	66,0
2,0	—	37,3	42,0	67,0
<i>г</i>				
0,6	2,24	4,45	8,80	12,80
1,0	5,10	10,0	13,60	23,26
1,4	6,55	19,4	26,71	42,0
2,0	20,30	28,0	35,5	48,1

Использование хлорного железа для переработки медьсодержащих концентратов нежелательно, так как при этом в раствор переходит медь, а регенерация хлорного железа требует дополнительных затрат. В случае применения окислителей имеет место низкое извлечение в раствор серебра, меди, свинца и безвозвратные потери окислителей. Для извлечения висмута из медно-висмутовых концентратов предложено использовать также процессы электрохимического выщелачивания висмута раствором хлорида натрия при 60 °С [50] и предварительной обработки руд растворами, содержащими бактерии, с последующим выщелачиванием висмута [2, 51—53].

Корженевский и Гулевитская считают, что медно-висмутовые концентраты целесообразно обрабатывать разбавленными растворами соляной кислоты с получением на стадии выщелачивания растворов с pH 0,1—0,2 [54,55]. Температура и время процесса выщелачивания определяются формой нахождения висмута в исходном сырье. В случае самородного висмута перевод его в раствор происходит при 20—70 °С в течение 1—2 ч. В случае переработки концентратов, содержащих висмут преимущественно в сульфидной форме, требуется использовать высокую температуру (90—95 °С), а время обработки повысить до 3—5 ч. При этом окислительно-восстановительный потенциал смеси при переработке висмутосодержащих сульфидных концентратов должен составлять не менее 550—600 мВ.

Сульфидные концентраты в некоторых случаях целесообразно перед выщелачиванием предварительно обогащать путем окислительного, сульфатизирующего или хлорирующего обжига [2—5]. В качестве хлорирующего агента используют хлорид натрия, карналлит или другие хлориды. Выщелачивание висмута из обожженного концентрата может быть осуществлено разбавленными растворами серной или соляной кислот, растворами этих кислот в присутствии хлоридов, сернистой кислотой, тиомочевинной [2—5].

Таким образом, в процессе получения соединений Bi из металла или его сплавов для растворения висмута используют азотную кислоту. Предварительный перевод висмута в оксосоединения позволяет получать концентрированные по висмуту растворы минеральных кислот, а в случае азотной кислоты сократить ее расход и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота. Выщелачивание висмутосодержащих сульфидных концентратов осуществляют обычно растворами соляной или серной кислот в присутствии хлоридов натрия, аммония, кальция, магния или железа (III) с получением на стадии выщелачивания хлоридсодержащих растворов висмута. Для извлечения висмута из растворов выщелачивания используют процессы цементации его на железе [2], а также добавлением порошков цинка [56] или свинца [57], что существенно осложняет процесс дальнейшего получения соединений висмута высокой чистоты. С целью эффективной очистки висмута от примесных металлов в последнее время, наряду с процессом гидролиза, широко рассматриваются вопросы экстракционного и сорбционного концентрирования висмута при переработке растворов выщелачивания.

3.2. Гидролитическое извлечение висмута

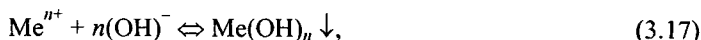
Соединения висмута обладают высокой склонностью к гидролизу с образованием малорастворимых основных солей. Последнее широко используется в аналитической химии висмута [6] и перспективно для широкого использования в технологии его соединений высокой чистоты [58—60].

Процесс получения соединений висмута в настоящее время связан с переработкой азотнокислых растворов. При этом очистку висмута от примесных металлов (свинца, серебра, меди, железа, цинка и др.) осуществляют на стадии гидролиза при добавлении к висмутосодержащему раствору водного раствора аммиака или карбоната натрия до pH 1,5—2,0 [1]. Температура процесса составляет обычно 22 ± 2 °C, и ее выбор объясняют осаждением Bi при повышенной температуре в виде гидроксида, который сорбирует примесные металлы. Из данных Факеева с соавторами [60] следует, что при переработке азотнокислых растворов коэффициенты очистки ($K_{оч}$) висмута от Fe(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Na, Sb(III) равны $15,0 \pm 0,2$; $12,4 \pm 0,2$; $14,6 \pm 0,9$; $9,6 \pm 0,3$; $15,9 \pm 0,1$; $1,05 \pm 0,03$, а после промывки кристаллов дистиллированной водой $K_{оч}$ равны соответственно 620 ± 40 ; 640 ± 13 ; 750 ± 6 ; 67 ± 1 ; 540 ± 5 ; $1,15 \pm 0,05$. Последнее свидетельствует о возможности эффективной очистки висмута от примесных металлов при переработке азотнокислых растворов.

Показана возможность извлечения висмута из серноокислых растворов выщелачивания добавлением Na_2CO_3 , NaOH или водного раствора аммиака при pH 1,8—2,0 [61]. Из солянокислых растворов выщелачивания, содержащих, г/л: 2,6 Bi; 9,41 Cu; 2,0 Pb; 3,81 Zn и 10,8 Fe, висмут и медь предложено выделять при pH 0,5 смесью сероводорода с аммиаком [2]. При этом получают медно-висмутовый продукт, содержащий, %: 14,1 Bi и 46,3 Cu. Наряду с висмутом и медью, в виде сульфидов могут соосаждаться и такие основные примесные металлы, как Ag, Cd, Co, Fe, Pb, Zn и As, что осложняет процесс дальнейшей переработки продукта с получением его соединений. Висмут можно извлекать из солянокислых растворов также добавлением Na_2CO_3 до pH 1,8—1,9 с последующим разбавлением водой 1 : (3—4) [42], добавлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при pH 1,3—4,0 [2, 26], либо нейтрализацией раствора до pH 1 добавлением CaO с последующим доведением pH раствора содой до 2,5—2,8 [2]. Показано, что из солянокислых растворов выщелачивания с pH 1,65, содержащих, г/л: 57,8 Bi; 265 NH_4Cl ; 0,5 Fe, висмут может быть выделен количественно ($> 98\%$) путем разбавления водой 1 : (7—15) до pH 1,51—1,74 либо добавлением раствора аммиака до pH 5,86—7,60 [43]. Необходимо отметить, что гидролитическое осаждение висмута из хлоридсодержащих растворов выщелачивания при pH 2—4 позволяет практически полностью ($> 98\%$) перевести Bi в осадок. Однако при этом Bi осаждается в виде оксохлорида и совместно с ним соосаждаются примесные металлы. Вследствие этого процесс получения соединений висмута из данных продуктов — трудно решаемая задача, так как при дальнейшей переработке, наряду с очисткой от

примесных металлов, необходима эффективная очистка продукта и от хлорид-ионов до пределов $<1 \cdot 10^{-2} \%$.

Процесс гидролиза ионов металлов в общем виде выражают уравнением:



где n — степень окисления иона металла. Реакция гидролиза протекает до тех пор, пока активности ионов не будут удовлетворять уравнению

$$\Delta G_{\text{Me}^{n+}}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} + n\Delta G_{\text{OH}^-}^0 + nRT \cdot \ln a_{\text{OH}^-} = \Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0, \quad (3.18)$$

где ΔG^0 — изменение изобарно-изотермического потенциала; $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активность иона металла.

Уравнение (3.18) преобразуют следующим образом:

$$RT \left(\ln a_{\text{Me}^{n+}} + n \cdot \ln a_{\text{OH}^-} \right) = \Delta G_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0 - \Delta G_{\text{Me}^{n+}}^0 - n\Delta G_{\text{OH}^-}^0. \quad (3.19)$$

Правая часть уравнения соответствует изменению изобарно-изотермического потенциала реакции гидратообразования ΔG_2^0 , и в результате преобразования выражения в скобках с учетом того, что произведение растворимости

$$\text{ПР} = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^n, \quad (3.20)$$

получают вид:

$$\lg \text{ПР} = \Delta G_2^0 / (2,3RT). \quad (3.21)$$

Выразив в уравнении (3.17) активность гидроксил-ионов через ионное произведение воды (K_w) и активность ионов водорода, а изобарно-изотермический потенциал через произведение растворимости, имеем

$$\text{pH}_r = \frac{\lg \text{ПР} - \lg a_{\text{Me}^{n+}}}{n} - \lg K_w. \quad (3.22)$$

Процесс гидролиза характеризуют значением pH гидратообразования (pH_r), где ПР — произведение растворимости гидроксида, a — активность иона металла, K_w — ионное произведение воды. Исходя из данного уравнения, по равновесной кислотности определяют активность основного вещества в растворе или вычисляют водородный показатель гидратообразования по заданной активности катиона. В табл. 3.2 приведены рассчитанные по термодинамическим величинам равновесные значения pH гидратообразования чистых гидроксидов в стандартных условиях при активностях гидролизующих катионов, равных единице [62]. Эти сравнительные данные представляют интерес при решении задачи очистки висмута от примесных катионов.

Данные по гидролизу ионов металлов в растворах обобщены в [37, 63]. Растворимость гидроксидов металлов (S , моль/л) для различной концентрации ионов водорода в растворе определяют по уравнению

$$S = \frac{ПР}{[OH^-]^n} \left(1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [OH^-]^i \right), \quad (3.23)$$

где β_i — общая константа образования i -го гидроксокомплекса, N — координационное число. Согласно [6], произведение растворимости свежеосажденного гидроксида Вi равно $4,3 \cdot 10^{-31}$, как следует из табл. 3.2 — $4 \cdot 10^{-33}$, а по данным [64] — $3,1 \cdot 10^{-32}$.

Следует отметить противоречивость данных об образовании гидроксида висмута. Так, согласно [17], гидроксид висмута осаждается из растворов в виде белой хлопьевидной массы, но его очень трудно получить в чистом состоянии, поскольку

Таблица 3.2

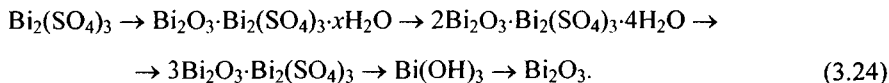
Равновесные значения pH_T гидратообразования (pH_T) [62]

Формула гидроксидов	ΔG^0 , ккал/моль	Произведение растворимости ПР	pH_T
Tl(OH) ₃	-59,8	$1,5 \cdot 10^{-44}$	0,7
Sn(OH) ₄	-76,4	$1 \cdot 10^{-56}$	0,0
Sb(OH) ₃	-56,4	$4 \cdot 10^{-42}$	0,2
Co(OH) ₃	-55,5	$3 \cdot 10^{-41}$	0,5
Sn(OH) ₂	-34,4	$5 \cdot 10^{-26}$	1,4
Fe(OH) ₃	-51,0	$4 \cdot 10^{-38}$	1,5
In(OH) ₃	-44,9	$1 \cdot 10^{-33}$	3,0
Al(OH) ₃	-44,5	$1,9 \cdot 10^{-33}$	3,1
Bi(OH) ₃	-44,0	$4 \cdot 10^{-33}$	3,2
Cr(OH) ₃	-41,2	$5,4 \cdot 10^{-31}$	3,9
Cu(OH) ₂	-26,2	$5,6 \cdot 10^{-20}$	4,4
Zn(OH) ₂	-22,3	$4,5 \cdot 10^{-17}$	5,8
Co(OH) ₂	-21,3	$2 \cdot 10^{-16}$	6,2
Pb(OH) ₂	-21,2	$2,7 \cdot 10^{-16}$	6,2
Ag(OH)	-10,6	$1,6 \cdot 10^{-8}$	6,2
Ni(OH) ₂	-20,3	$1 \cdot 10^{-15}$	6,5
Fe(OH) ₂	-20,2	$1,6 \cdot 10^{-15}$	6,6
Cd(OH) ₂	-19,0	$1,2 \cdot 10^{-14}$	7,0
Mn(OH) ₂	-18,3	$3,6 \cdot 10^{-14}$	7,3
Mg(OH) ₂	-15,4	$5,5 \cdot 10^{-12}$	8,4
Tl(OH)	-0,2	$7,0 \cdot 10^{-1}$	13,9
AsO(OH)	-12,6	$6 \cdot 10^{-10}$	4,8

висмут легко сорбирует кислотные ионы и прочно их удерживает. Этим и объясняется, по-видимому, различие в значениях ПР гидроксида висмута, полученных различными авторами.

При разбавлении висмутсодержащих растворов водой образуются малорастворимые соли висмута. Исключение составляют хлорнокислые растворы, при разбавлении которых водой практически в любом соотношении осадок основной соли не образуется, что свидетельствует, как указывает Яцимирский [25], на отсутствие комплексообразования висмута с анионами в растворе. В ранних работах последнее объясняли существованием висмута в растворе в виде растворимой основной соли $\text{BiOClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6] или $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ [5]. Однако Сандвэллом показано, что в хлорнокислых растворах, содержащих макроколичества висмута, он находится в виде гексаядерного комплекса $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$ [39], и при кристаллизации раствора на воздухе выделяется оксогидроксоперхлорат состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [65]. Вследствие этого основной перхлорат висмута, осаждаемый из хлорнокислых растворов при добавлении к ним гидроксида натрия и представляемый обычно в виде $\text{BiOClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6, 28], по-видимому, имеет более сложный состав.

Гидролиз сульфатов висмута при добавлении к ним воды и раствора гидроксида натрия исследован в [66]. Показано, что в области pH 0—2,7 висмут осаждается в виде $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а схема гидролиза сульфата висмута при добавлении раствора гидроксида натрия может быть представлена в следующем виде:



Однако Граунар и Лазарини показали [67, 68], что первичным продуктом гидролиза сульфата висмута (III) является гидроксосульфат $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующийся в области pH < 1,1. При выдержке в течение нескольких часов в суспензии при pH 1,1 он переходит в оксогидроксосульфат состава $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$.

В литературе описано более десяти нитратов висмута, и условия их синтеза приведены в главе 4. Исследования, проведенные Лазарини [32, 33], показали, что первичным продуктом гидролиза растворов нитрата висмута является соединение состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образующееся при pH < 1,2. В области pH 1,2—2,4 первичный продукт гидролиза подвергается дальнейшему гидролитическому разложению с образованием основного нитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Гидролитическая переработка висмутсодержащих нитратных растворов с получением соединений висмута высокой чистоты рассмотрена нами в работах [69—71]. В процессе получения соединений висмута исходные растворы содержат 320—400 г/л висмута и 60—140 г/л свободной азотной кислоты. Их получают растворением гранул металла в азотной кислоте с концентрацией 500—580 г/л и перед началом гидролиза разбавляют деионизованной водой (1 : 1). При осаждении висмута из этих

растворов добавлением щелочных реагентов (аммиака, гидроксида натрия, карбонатов натрия или аммония) степень извлечения висмута R в осадок существенно зависит от pH среды, температуры процесса и практически не зависит от природы щелочного реагента (рис. 3.11).

С ростом pH степень извлечения Bi в осадок увеличивается и при pH 0,8—1 и температуре процесса 20—25 °C составляет 93—97 % (остаточная концентрация Bi в растворе 5—10 г/л). Повышение температуры процесса способствует тому, что количественное осаждение Bi достигается при меньших

значениях pH и при 60 °C в области pH 0,8—1,0 R составляет 97—99 % (остаточная концентрация Bi в растворе 2—5 г/л). Увеличение pH раствора до 3 позволяет достичь практически полного ($R = 99,99$ %) осаждения висмута (остаточная концентрация Bi в растворе ~0,05 г/л).

В случае осаждения висмута из азотнокислых растворов при разбавлении их водой значение степени осаждения проходит через максимум, но полного осаждения висмута достичь не удастся даже при 200-кратном (pH 1,7) и более разбавлении растворов. Наличие максимумов на кривой R —pH можно объяснить тем, что наряду с образованием гексаядерного комплекса $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$, ответственного за образование основного нитрата, выделяющегося из раствора в виде осадка [39], при pH $\geq 1,7$ наблюдается образование полиядерных комплексов $Bi_9(OH)_{20}^{7+}$, $Bi_9(OH)_{21}^{6+}$, $Bi_9(OH)_{22}^{5+}$ [37]. Концентрация комплексов при дальнейшем росте pH возрастает, что и снижает соответственно степень осаждения Bi в виде оксигидроксонитрата.

Отсутствие нисходящего участка зависимости R —pH в случае осаждения Bi при добавлении щелочных реагентов обусловлено тем, что процесс осаждения ведут из растворов с концентрацией нитрат-ионов 2—3 моль/л. Это способствует комплексообразованию Bi с нитрат-ионами с образованием, по-видимому, комплекса состава $[Bi_6O_4(OH)_4NO_3]^{5+}$, принимающего участие в осаждении оксигидроксонитрата Bi и препятствующего образованию комплексов типа $Bi_n(OH)_m^{3n-m}$.

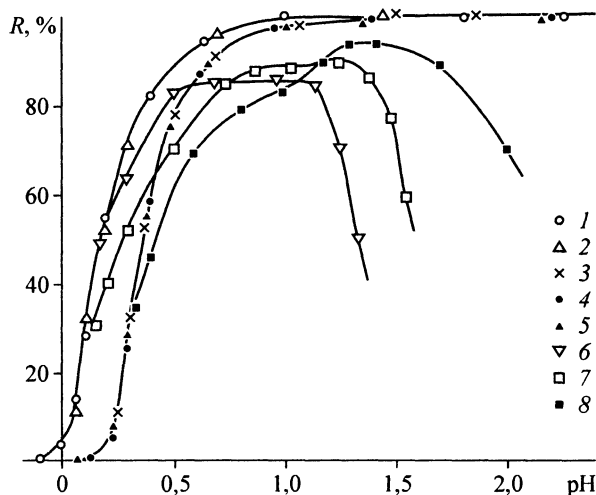


Рис. 3.11. Зависимость степени осаждения Bi из нитратных растворов от величины pH среды при добавлении щелочных реагентов и воды.

Реагент: 1, 3 — NH_3 ; 2, 4 — Na_2CO_3 ; 5 — $(NH_4)_2CO_3$; 6—8 — вода. Температура процесса, °C: 3—5, 8 — 20; 1, 2, 7 — 60; 6 — 90 [71].

Гидролитическая очистка $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$

Стадия переработки	Коэффициент очистки при					
	Fe		Pb		Cu	
	24	60	24	60	24	60
Гидролиз H_2O , pH 0,55	138 ± 4	263 ± 5	230 ± 4	895 ± 12	253 ± 12	1030 ± 12
Промывки:						
HNO_3 , pH 1,0	2340 ± 30	3460 ± 50	6440 ± 90	>9200	11100 ± 170	>56000
HNO_3 , pH 1,3	>11000	>11000	>9200	>9200	25400	>56000
H_2O	>11000	>11000	>9200	>9200	>56000	>56000
Гидролиз $(NH_4)_2CO_3$, pH 0,75	18,5 ± 0,4	56,0 ± 0,9	15,5 ± 0,3	20,8 ± 0,4	20,6 ± 0,3	31,0 ± 0,4
Промывки:						
HNO_3 , pH 1,0	100 ± 2	478 ± 9	157 ± 3	174 ± 4	328 ± 4	705 ± 9
HNO_3 , pH 1,3	205 ± 3	759 ± 12	358 ± 8	201 ± 4	2790 ± 40	2930 ± 30
H_2O	1840 ± 30	2230 ± 40	413 ± 8	208 ± 4	5570 ± 80	5880 ± 70

При повышении температуры процесса осаждение Bi при разбавлении растворов водой, так же как и при добавлении щелочных реагентов, начинается при более низких значениях pH. Это вызвано тем, что комплексообразование Bi с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям [34].

Состав продуктов гидролиза зависит от pH среды, температуры процесса, концентрации нитрат-ионов в растворе, а также продолжительности контакта осадка с раствором. В зависимости от условий осаждения в области $pH \leq 3$ установлено существование четырех различных кристаллических форм, которые, на основании литературных данных [32, 33, 71—73], отнесены к соединениям следующих составов: $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$ — I, $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ — II, $[Bi_6(H_2O)(NO_3) \times O_4(OH)_4] \times (NO_3)_5 \cdot H_2O$ — III и $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ — IV.

Исследования по влиянию природы щелочного реагента и температуры процесса на состав и чистоту продуктов гидролиза висмутсодержащих нитратных растворов позволили заключить, что требованиям чистоты конечного продукта отвечает осаждение висмута из данных растворов при температуре не менее 50 °C с использованием в качестве щелочного реагента карбоната аммония. Добавление воды к висмутсодержащим нитратным растворам делает возможной еще более эффективную очистку висмута, чем в случае использования растворов карбоната аммония (табл. 3.3).

Гидролиз при повышенной температуре (≥ 50 °C) позволяет получать легко-фильтруемый крупнокристаллический осадок основного нитрата висмута и эффективно его отделять от раствора, содержащего примесные металлы. Осаждаемый при

Таблица 3.3

от примесных металлов. $[Me]_{исх} = 0,5 \%$

заданной температуре (°C)

Ag		Zn		Cd	
24	60	24	60	24	60
105 ± 3	627 ± 10	201 ± 3	954 ± 12	195 ± 4	311 ± 5
621 ± 12	3650 ± 70	6440 ± 90	19800 ± 300	2590 ± 50	2690 ± 50
2820	8140	11100	>32000	2950	3280
3270	>62000	17400	>32000	7020	6370
10,4 ± 0,1	20,1 ± 0,2	18,0 ± 0,3	21,1 ± 0,3	16,5 ± 0,4	16,8 ± 0,4
128 ± 2	475 ± 5	117 ± 2	638 ± 9	375 ± 7	380 ± 7
410 ± 5	1980 ± 20	1710 ± 30	2290 ± 40	2280 ± 50	2438 ± 50
1700 ± 20	3420 ± 40	4290 ± 70	4390 ± 70	2910 ± 60	2880 ± 60

этом оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 10—30 мкм, а по толщине 10—20 мкм. Отстаивание растворов и фильтрация осадка протекают в этом случае приблизительно в пять раз быстрее, чем при обычной температуре процесса ($25 \pm 5^\circ\text{C}$), когда кристаллическая структура осадка — оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — представляет собой ориентированные сростки пластинчатых (плоскопризматических) кристаллов с преобладающим размером в базисной плоскости кристаллов-индивидов 5—20 мкм, а по толщине порядка 0,1—0,3 мкм. Последнее способствует захвату большого количества раствора, содержащего примесные металлы, и соответственно снижает чистоту продукта.

На стадии промывки продуктов гидролиза указанных составов азотнокислым раствором с $\text{pH} \geq 1$ или водой имеет место перекристаллизация с образованием соединения $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в результате чего удается осуществлять также очистку от веществ, захваченных в объеме микрокристаллов в ходе кристаллизации. Высокие значения коэффициентов очистки висмута от примесных металлов при гидролизе азотнокислых растворов делают возможным широко использовать процесс гидролиза для синтеза оксида, нитратов и других соединений висмута повышенной чистоты.

Относительно состава продуктов гидролиза солянокислых растворов висмута в литературе имеются противоречивые сведения о содержании в них воды. Показано,

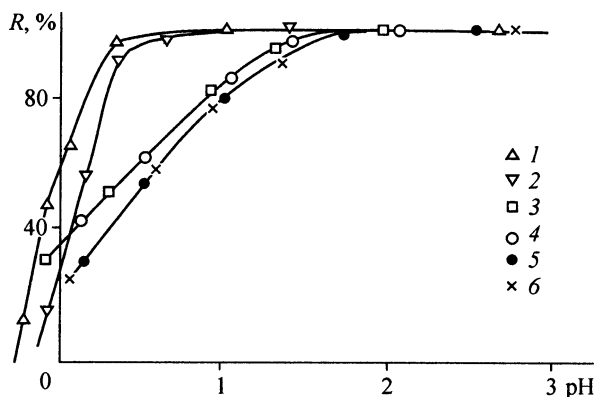


Рис. 3.12. Зависимость степени осаждения висмута от pH среды при добавлении к висмутосодержащему солянокислому раствору воды (1, 2), карбоната аммония (3, 5) или гидроксида натрия (4, 6). Температура процесса, °C: 20 (1, 3, 4), 60 (2, 5, 6).

что из солянокислых растворов висмут может осаждаться в виде соединений BiOCl и $\text{BiOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ [74]. Исследования [75] по осаждению висмута из солянокислых растворов (240 г/л Bi , 70 г/л свободной HCl) добавлением щелочного реагента (2,5 моль/л гидроксида натрия или карбоната аммония) свидетельствуют (рис. 3.12), что степень извлечения висмута R в осадок существенно зависит от pH смеси, температуры процесса и практически не зависит от природы щелочного реагента.

С ростом pH раствора R увеличивается и при pH 1,8 составляет 97—99 % (остаточная концентрация Bi в растворе 2,5—1 г/л). Увеличение pH смеси до 7 позволяет достичь

Гидролитическая очистка BiOCl

Стадия переработки	Коэффициент очистки при					
	Fe		Pb		Cu	
	24	60	24	60	24	60
Гидролиз H_2O , pH 0,35	75,2 ± 1,5	68,3 ± 1,2	1,38 ± 0,04	2,55 ± 0,06	49,9 ± 0,9	52,8 ± 0,9
Промывки:						
HCl, pH 1,0	525 ± 8	342 ± 5	1,46 ± 0,03	2,60 ± 0,05	592 ± 12	648 ± 12
HCl, pH 1,0	1080 ± 15	680 ± 10	1,55 ± 0,03	2,72 ± 0,05	4790 ± 90	4820 ± 90
H_2O	1480 ± 20	1360 ± 20	1,60 ± 0,04	2,83 ± 0,06	4800 ± 90	4860 ± 90
Гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, pH 1,0	3,54 ± 0,07	2,42 ± 0,07	1,14 ± 0,02	1,31 ± 0,03	15,3 ± 0,3	17,4 ± 0,3
Промывки:						
HCl, pH 1,0	15,9 ± 0,3	20,0 ± 0,4	1,17 ± 0,02	1,31 ± 0,02	156 ± 3	168 ± 3
HCl, pH 1,0	18,8 ± 0,4	95,7 ± 1,8	1,19 ± 0,02	1,31 ± 0,02	506 ± 10	669 ± 12
H_2O	18,9 ± 0,4	99,2 ± 1,9	1,23 ± 0,02	1,31 ± 0,02	536 ± 10	882 ± 14

* Исходная концентрация Ag в BiOCl составляет 0,1 %.

практически полного (99,99 %) осаждения висмута (остаточная концентрация висмута в растворе не превышает 0,001 г/л). Количественное осаждение висмута из солянокислых растворов при разбавлении их водей имеет место при меньших значениях pH, чем в случае добавления щелочных реагентов, и уже при pH 1,0 R составляет ~99 %. Последнее обусловлено тем, что процесс осаждения висмута в случае добавления щелочного реагента ведут из раствора с концентрацией хлорид-ионов 2—3 моль/л. Это способствует образованию в растворе анионных комплексов типа BiCl_n^{3-n} , препятствующих осаждению висмута в виде оксохлорида. Повышение температуры процесса снижает степень извлечения висмута в осадок в случае добавления как щелочного реагента, так и воды. Это вызвано тем, что комплексообразование висмута с ионами хлора протекает в основном по эндотермическим реакциям [40]. Вследствие этого с ростом температуры возрастает значение функции закомплексованности висмута с хлорид-ионами в растворе и соответственно снижается степень его извлечения в осадок.

Проведение процесса при повышенной температуре (65 °C) с добавлением воды к висмутосодержащему солянокислому раствору позволяет получать однородный продукт состава BiOCl , который устойчив в широкой области температур. При его нагревании потеря массы начинается только при температуре выше 700 °C, что обусловлено возгонкой висмута в виде хлорида. Следует также отметить, что продукт, полученный при обычной температуре, в случае добавления воды или щелочного реагента

Таблица 3.4

от примесных металлов. $[\text{Me}]_{\text{исх}} = 0,5 \%$

заданной температуре (°C)

Ag^*		Zn		Cd	
24	60	24	60	24	60
$1,25 \pm 0,03$	$1,54 \pm 0,04$	$52,7 \pm 0,9$	$53,1 \pm 0,9$	109 ± 2	114 ± 2
$1,26 \pm 0,02$	$1,55 \pm 0,03$	730 ± 11	1600 ± 20	850 ± 12	650 ± 10
$1,26 \pm 0,02$	$1,56 \pm 0,04$	7900 ± 150	15000 ± 2701	3010 ± 50	1960 ± 20
$1,26 \pm 0,03$	$1,56 \pm 0,03$	10700 ± 160	5600 ± 270	3430 ± 60	2080 ± 20
$1,00 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$	$33,2 \pm 0,6$	$41,5 \pm 0,6$	$27,9 \pm 0,6$	$19,2 \pm 0,4$
$1,00 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$	220 ± 3	220 ± 3	245 ± 3	230 ± 3
$1,00 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$	640 ± 10	1480 ± 20	390 ± 8	600 ± 12
$1,00 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$	850 ± 15	1490 ± 20	400 ± 8	615 ± 12

к солянокислому раствору содержит в виде примеси оксокарбонат висмута, о чем свидетельствуют эндозффект и небольшая потеря массы при 380 °С. Содержание примеси оксокарбоната висмута в продукте составляет при этом порядка 5 %.

Из данных табл. 3.4 следует, что при переработке солянокислых растворов (осаждением при $\text{pH} \leq 0,35$ с последующей двукратной промывкой осадка с раствором HCl с $\text{pH} 0,1$ и однократной промывкой водой) коэффициент очистки висмута от свинца и серебра не превышает соответственно 2,9 и 1,6. Кроме того, относительно низкая степень очистки висмута от железа не позволяет использовать висмутсодержащие концентраты для синтеза оксохлорида высокой чистоты. Вследствие этого при необходимости получения оксохлорида повышенной чистоты следует предварительно технический оксохлорид перевести в оксид или оксокарбонат обработкой раствором гидроксида натрия или карбоната аммония, а затем, растворив продукт в азотной кислоте, провести очистку Bi от примесных металлов с осаждением его в виде оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, способность соединений висмута к гидролизу с образованием малорастворимых основных солей позволяет широко использовать гидролитические процессы для извлечения висмута из растворов выщелачивания и его очистки от примесных металлов. Количественное ($>98\%$) извлечение висмута из азотно-, серно- и солянокислых растворов выщелачивания осуществляется цементацией Bi на железе, цинке или свинце, а также добавлением воды или щелочных реагентов к растворам выщелачивания, что способствует эффективной очистке висмута от примесных металлов с получением соединений высокой чистоты.

3.3. Экстракционное извлечение висмута

Извлечение и очистка металлов в последнее время все чаще осуществляется с использованием процессов экстракции, достоинствами которых являются высокая избирательность и возможность работы как с макро-, так и микроконцентрациями. Висмут в растворах минеральных кислот (азотной, серной, соляной, бромоводородной, иодоводородной) образует комплексы с анионами кислоты, причем прочность их растет от нитратных к иодидным. Он образует также сравнительно прочные комплексы с роданид-ионами и тиомочевинной. В разбавленных растворах минеральных кислот ($\text{pH} 0,4\text{—}2$) висмут легко гидролизуеться с образованием основных солей, что препятствует его экстракционному извлечению. Вследствие этого для извлечения висмута интерес представляют экстрагенты, позволяющие количественно его экстрагировать из относительно кислых сред. Гидролиз висмута предотвращают обычно введением в раствор комплексонов, поэтому перспективны также экстрагенты, способные эффективно извлекать висмут из данных растворов.

Экстракционные процессы извлечения висмута широко используют в аналитической химии для его концентрирования и очистки от примесных металлов, а также для сброса основы при анализе висмута и его соединений высокой чистоты. В технологии висмута экстракционные процессы практически не используются, что обусловлено пирометаллургической переработкой висмутсодержащих концентратов. Однако в последнее время широко ведутся исследования по гидрометаллургической переработке бедных (0,1—2 % Bi) висмутсодержащих концентратов, с привлечением процессов экстракции.

Природа используемого экстрагента в значительной степени определяет характер химической реакции, лежащей в основе процесса извлечения металлов. Экстрагенты подразделяют обычно на три группы, классифицируя их по типу химических реакций. Следует отметить, что природа экстракционных процессов сложна и часто оказывается трудно характеризовать процесс какой-либо одной реакцией. Для извлечения висмута из растворов широко используются все три группы экстрагентов: нейтральные органические соединения, катионообменные и анионообменные экстрагенты. Закономерности экстракции металлов экстрагентами данных классов подробно рассмотрены в монографиях [76—82]. Как отмечалось выше, висмут, согласно принципу Пирсона, относится к классу “пограничных” кислот и занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами. Учитывая положения кислорода, азота и серы в ряду донорных атомов, Петрухин предложил разделить экстрагенты также на жесткие и мягкие [83]. Таким образом, для эффективного извлечения висмута из растворов могут быть использованы экстрагенты с “промежуточными” свойствами: алифатические и ароматические амины, а также “мягкие” основания: серо- и фосфорсодержащие нейтральные соединения, сульфиды, производные тиомочевины, эфиры дитиокислот, тиопроизводные эфиров фосфорорганических кислот и “жесткие” основания: простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфорорганических кислот, N-окиси, сульфоксиды.

3.3.1. Извлечение висмута катионообменными экстрагентами

К катионообменным экстрагентам относятся органические кислоты и их соли, а также хелатообразующие реагенты, содержащие в своей молекуле неорганический катион, способный к замещению на экстрагируемый металл при контакте с водными растворами. Экстрагенты данного класса условно делят обычно на две группы. К первой из них относят экстрагенты, у которых в случае экстракции солей металлов ионная связь между катионом и анионом не осложнена дополнительным взаимодействием (карбоновые, нафтенновые, сульфоновые и с некоторыми оговорками алкилфосфорные кислоты, фенолы). Ко второй группе относят полидентантные экстрагенты, содержащие помимо кислотной другие функциональные группы, способные

Таблица 3.5

Экстракция висмута хелатообразующими реагентами
и органическими кислотами

Экстрагент [HR], моль/л	Разбавитель	Оптимальные условия экстракции ([HAn], моль/л)	lgK или R, %	Литература
1	2	3	4	5
Бензоиллактон (0,1)	C ₆ H ₆	pH 10—11	(~75)	[76]
Дибензоилметан (0,1)	C ₆ H ₆	pH 9—12	(~75)	[76]
2-Теноилтрифторацетон (0,25)	C ₆ H ₆	pH > 2,5	-1,9	[84]
8-Оксихинолин (0,1)	CHCl ₃	pH 2,5—1,1	-1,2	[84]
Купферон (0,05)	CHCl ₃	pH 2—12	5,08	[84]
N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин (0,1)	CHCl ₃	pH 5—12	5,30	[84]
Дифенилтиокарбазон (2,5·10 ⁻⁵)	CCl ₄	pH 3—10	9,98	[76]
(2,5·10 ⁻⁵)	CHCl ₃	pH 5—11	8,70	[76]
8-Меркаптохинолин (0,1)	CHCl ₃	pH 3,5—11	12,7	[76]
Карбоновые кислоты (C ₇ —C ₉) (6,3)	—	pH > 1,1	(>98)	[85]
Разветвленные карбоновые кислоты (5,5)	—	pH > 1,3	(>98)	[86]
Пеларгоновая кислота (1,0)	C ₆ H ₁₄ O	pH > 1,0	(>98)	[87]
Каприловая кислота (1,0)	C ₆ H ₁₅ CH ₃	pH > 1,3	-2,7	[88]
(1,0)	CCl ₄	pH > 1,3	-2,8	[88]
(1,0)	C ₆ H ₁₄		-2,8	[88]
Нафтенная кислота (1,0)	Керосин	pH > 1,8	-2,9	[89]
Дибутилфосфорная кислота (0,4)	C ₈ H ₁₈	(0,1—2) HClO ₄	4,05	[90]
(0,4)	C ₆ H ₁₂	(0,1—1) HNO ₃	3,69	[90]
(0,4)	CCl ₄	(0,1—1) H ₂ SO ₄	3,41	[90]
(0,4)	C ₆ H ₆	(0,1—1) H ₂ SO ₄	2,36	[90]
(0,4)	CHCl ₃	(0,1—1) H ₂ SO ₄	1,82	[90]
Диоктилфосфорная кислота (0,4)	C ₈ H ₁₈	(0,1—2) HClO ₄	4,49	[90]
(0,4)	C ₆ H ₁₂	(0,1—1) HNO ₃	4,08	[90]
(0,4)	CCl ₄	(0,1—1) H ₂ SO ₄	3,85	[90]
(0,4)	C ₆ H ₆	(0,1—1) H ₂ SO ₄	2,79	[90]
(0,4)	CHCl ₃	(0,1—1) H ₂ SO ₄	2,19	[90]
Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (0,5)	C ₈ H ₁₈	(0,1—2) HClO ₄	3,40	[90]
(0,5)	C ₆ H ₁₂	(0,1—1) HNO ₃	2,95	[90]
(0,5)	CCl ₄	(0,1—1) H ₂ SO ₄	2,13	[90]
(0,5)	C ₆ H ₆	(0,1—1) H ₂ SO ₄	1,22	[90]
Моно-октилфосфорная кислота (0,2)	C ₆ H ₁₈	(0,1—9) HClO ₄	(>99)	*
Моно-2-этилгексилфосфорная кислота (0,4)	CCl ₄	pH 4—11	2,58	[91]
(0,4)	CHCl ₃	pH 4—11	2,44	[91]
(0,4)	C ₈ H ₁₈	pH 4—11	2,28	[91]

Окончание табл. 3.5

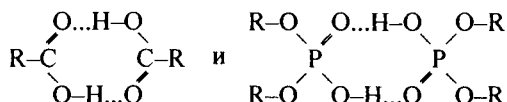
1	2	3	4	5
2-Этилгексилфенил-фосфоновая кислота (0,2)	C ₆ H ₁₄	(0,1—3) HClO ₄	6,55	[92]
Октилмеркаптан (0,3)	C ₆ H ₁₈ O	(0,1—1) H ₂ SO ₄	4,08	[93]
(0,3)	C ₈ H ₁₈ O	(0,1—1) HNO ₃	3,90	[93]
(0,3)	CCl ₄	(0,1—0,2) HCl	3,84	[93]
(0,3)	CHCl ₃	(0,1—0,2) HCl	3,75	[93]
(0,3)	C ₇ H ₁₆	(0,1—0,2) HCl	3,60	[93]
Третичный додецилмеркаптан (0,8)	C ₇ H ₁₆	(0,01—0,2) HClO ₄	—0,18	[93]
Дибутилтиофосфорная кислота (0,22)	CCl ₄	(0,01—5) H ₂ SO ₄	(>99,9)	[94]
(0,22)	CCl ₄	(0,01—3) HCl	(>99,9)	[94]
(0,2)	CCl ₄	(0,01—5) HNO ₃	(>99,9)	[94]
Диэтилдитиофосфорная кислота (0,05)	CCl ₄	(0,05—8) H ₂ SO ₄	(>99,9)	[95]
		(0,1—4) HCl	(>99,9)	[95]
Дибутилдитиофосфорная кислота (0,21)	CCl ₄	(0,1—8) H ₂ SO ₄	(>99,9)	[96]
		(0,1—4) HCl	(>99,9)	[96]
Диоктилдитиофосфорная кислота (0,05)	C ₈ H ₁₈	(0,01—9) H ₂ SO ₄	15,6	*
(0,05)	C ₆ H ₁₂	(0,01—1) HCl	15,5	*
(0,05)	CCl ₄	(0,01—5) HNO ₃	14,7	*
(0,05)	C ₆ H ₆	(0,01—5) HNO ₃	14,0	*
(0,05)	CHCl ₃	(0,01—5) HNO ₃	13,2	*
Ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота (0,05)	C ₈ H ₁₈ ;	(0,1—9) H ₂ SO ₄	19,5	[97]
(0,05)	C ₆ H ₁₂	(0,1—6) HCl	19,5	[97]
(0,05)	CCl ₄	(0,1—4) HBr	19,0	[97]
(0,05)	C ₆ H ₆	(0,1—4) HBr	18,7	[97]
(0,05)	CHCl ₃	(0,1—4) HBr	18,1	[97]
Диэтилдитиокарбаминовая кислота (0,1)	CCl ₄	pH 4—11	16,8	[84]
Додецилтионафтенная кислота (0,02)	CCl ₄	(0,1—1) H ₂ SO ₄	(>95)	[98]
		(0,1—1) HCl	(>95)	[98]

* Неопубликованные данные.

образовывать координационную связь с катионом металла. Во втором случае имеет место образование внутрикомплексных соединений.

Органические кислоты в растворах инертных разбавителей значительно ассоциированы, что необходимо учитывать при описании экстракционного равновесия. Многочисленными исследованиями установлено, что ассоциация органических кислот осуществляется за счет образования межмолекулярных связей протона экстрагента с электронодонорными группами молекул кислоты. К наиболее прочным

относятся связи $O...H$, характерные для кислородсодержащих органических кислот (монокарбоновые, алкилфосфорные и алкилфосфиновые кислоты, алкилфенолы). Менее прочны связи $S...H$, вследствие чего серосодержащие органические кислоты (диалкилтиофосфорные и диалкилдитиофосфорные кислоты, алкилмеркаптаны) в растворах разбавителей обычно мономерны. Преимущественное образование димеров установлено для диалкилфосфорных, диалкилфосфиновых и монокарбоновых кислот, что обусловлено наличием прочных водородных связей:



Закономерности экстракции внутрикомплексных соединений подробно рассмотрены в монографиях Стары [76] и Золотова [77]. В табл. 3.5 приведены условия количественной экстракции Bi хелатообразующими реагентами и органическими кислотами. Эти данные свидетельствуют, что катионообменные экстрагенты количественно извлекают Bi из растворов минеральных кислот в широком диапазоне их концентраций. Экстракция Bi β -дикетонами снижается в ряду теноилтрифторацетон > дибензоилметан > бензоилацетон > ацетилацетон. Так, если раствор 0,25 моль/л теноилтрифторацетона в бензоле количественно извлекает Bi при $\text{pH} > 2,5$, то раствор ацетилацетона в области $\text{pH} 2-11$ практически его не экстрагирует [76]. Висмут количественно экстрагируется при $\text{pH} 2-11$ такими хелатообразующими реагентами, как 2-теноилтрифторацетон, 8-оксихинолин, купферон, дифенилтиокарбазон, N -бензоилфенилгидроксиламин и 8-меркаптохинолин [76].

Нафтеновые и карбоновые кислоты количественно экстрагируют висмут при $\text{pH} \geq 1$, ди- и моноалкилфосфорные, тионафтеновые кислоты и алкилмеркаптаны из растворов минеральных кислот с концентрацией $\leq 1-3$ моль/л, а такие катионообменные экстрагенты, как диэтилдитиокарбаминавая, диалкилтиофосфорные и диалкилдитиофосфорные кислоты количественно извлекают его из значительно более концентрированных растворов минеральных кислот.

Следует отметить, что сульфгидрильные реагенты: тиоксин, дитизон, ксантогенаты и дитиокарбакиды являются эффективными экстрагентами для Bi . Однако общими свойствами перечисленных реагентов являются неустойчивость их в кислых растворах и к действию окислителей. Они применяются обычно только в аналитической химии висмута. Существенно более устойчивыми являются диалкилдитиофосфорные и тионафтеновые кислоты, а также алкилмеркаптаны, что делает их перспективными для промышленного использования. Для извлечения висмута из растворов выщелачивания могут быть использованы также такие катионообменные экстрагенты, как алифатические монокарбоновые [82], нафтеновые [89] и алкилфосфорные [99] кислоты. Эти экстрагенты широко используются в технологии цветных, редких и

рассеянных элементов. Гиндиным с сотрудниками [82] изучена экстракция 28 металлов фракцией C_7 – C_9 монокарбоновых кислот (R – $COOH$).

Ряд металлов, расположенный в порядке снижения экстрагируемости (т.е. с ростом $pH_{1/2}$ полуэкстракции), имеет следующий вид:

Me	Bi(III)	Fe(III)	Ti(III)	Sn(II)	Sb(III)	Pb(II)	Cu(II)	Ag(I)
$pH_{1/2}$	0,46	0,99	1,30	1,96	2,30	2,50	3,14	3,50
Me	Cd(II)	Zn(II)	Ca(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Mg	
$pH_{1/2}$	3,73	4,32	4,38	4,56	4,68	4,74	4,93	

Из приведенного ряда следует, что Bi относится к металлам, наиболее эффективно экстрагируемым алифатическими монокарбоновыми кислотами, и при его извлечении из технологических растворов возможна очистка от таких основных примесей, как железо, свинец, медь, серебро, кадмий, цинк, никель (рис. 3.13). В [85] показано, что алифатическими монокарбоновыми кислотами Bi экстрагируется в виде мыла BiR_3 , и при этом возможно его отделение от кобальта и никеля. Показано [100], что висмут экстрагируется расплавом стеариновой кислоты из перхлоратных, сульфатных и хлоридных растворов в виде BiR_3 , где R — анион монокарбоновой кислоты. Холькиным с соавторами [101] показана перспективность использования процесса экстракции металлов монокарбоновыми кислотами для синтеза висмутсодержащих сверхпроводящих материалов состава $Bi_2CaSr_2CuO_x$. При этом удается эффективно очищать компоненты высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) от примесных металлов и получать материал с высокой степенью однородности. Из данных работ Кацуиро [102], Писаревского и Мартыненко [103] следует, что β -дикетоны также могут быть использованы для синтеза высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Наряду с карбоновыми кислотами широкую известность приобрели в качестве

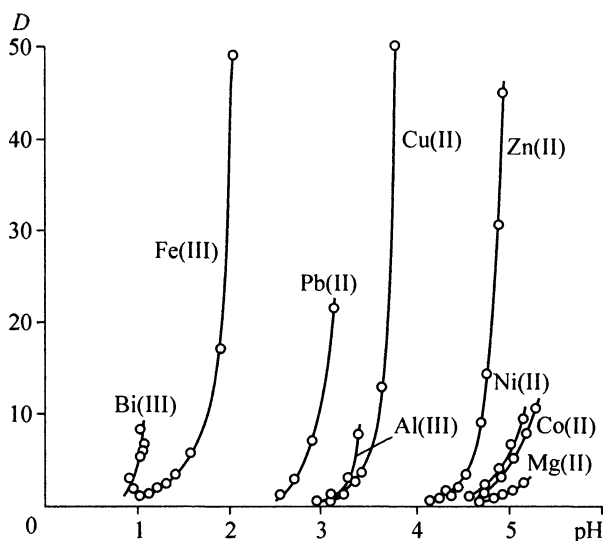


Рис. 3.13. Зависимость коэффициента распределения D от pH равновесной водной фазы при экстракции металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами [82].

удобных и доступных экстрагентов для извлечения редких и цветных металлов алкилфосфорные кислоты. Левиным с сотрудниками показана возможность эффективной экстракции висмута алкилфосфорными кислотами из растворов кислородсодержащих кислот, содержащих большие количества меди, кобальта, никеля, железа (III), цинка, кадмия, мышьяка (III, V), хрома и марганца [99].

Из растворов кислородсодержащих кислот Вi экстрагируется ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и алкилмеркаптанами по уравнению

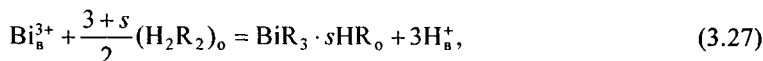


с константой

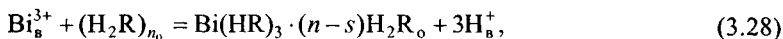
$$K = \frac{[\text{BiR}_3]_o [\text{H}^+]_b^3}{[\text{Bi}^{3+}]_b \cdot [\text{HR}]_o^3} \cdot \frac{\gamma_{э.с} \gamma_{\text{H}}^3}{\gamma_{\pm} \gamma_{\text{HR}}^3}, \quad (3.26)$$

где γ — соответствующие коэффициенты активности.

Экстракция Вi диалкилфосфорными и каприловой кислотами описывается уравнением



где сольватное число s , в зависимости от природы разбавителя, принимает значения 1, 2 и 3, а экстракцию Вi раствором моно-2-этилгексилфосфорной кислоты в неполярных разбавителях можно выразить уравнением



где n — степень ассоциации экстрагента.

Значения констант равновесия реакций экстракции Вi различными катионообменными экстрагентами для наиболее широко используемых разбавителей приведены в табл. 3.5, из которой видно, что, в зависимости от природы экстрагента, значения $\lg K$ меняются в широких пределах от $-2,8$ для каприловой кислоты до $19,5$ для ди-2-этилгексилдитиофосфорной.

При экстракции диалкилфосфорными, моноалкилфосфорными кислотами и алкилмеркаптанами разветвление в алкильном радикале снижает $D_{\text{Вi}}$ в случае ДАФК ~ на порядок, а в случае МАФК и алкилмеркаптана — соответственно на 3—4 порядка. Значения логарифма констант экстракции Вi ДАФК ($\lg K_{\text{Вi}}$) при использовании в качестве разбавителя октана равны для Д2ЭГФК 3,40, ДБФК 4,05, ДАФК 4,28, ДГФК 4,37, ДОФК 4,49, ДДФК 4,49, т.е. возрастают с уменьшением значений констант кислотной диссоциации и повышением донорных свойств фосфорильного кислорода бидентантной $>\text{PO}(\text{OH})$ группы. Из сравнения экстракции Вi диалкилфосфорными, диалкилтио- и диалкилдитиофосфорными кислотами следует, что замена

фосфорильного и гидроксильного кислорода на серу в молекуле ДАФК резко увеличивает экстракционную способность последней, а константа экстракции висмута возрастает при этом соответственно на 11 и 16 порядков.

Эффективность экстракции висмута катионообменными экстрагентами снижается в ряду: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCNS} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$. Это подтверждают данные по экстракции Bi Д2ЭГФК. Висмут экстрагируется количественно из относительно разбавленных растворов кислородсодержащих ($\leq 0,5$ моль/л) и галогеноводородных ($\leq 0,15$ моль/л) кислот (рис. 3.14). Причем зависимость $\lg D$ — $[\text{HClO}_4]$ имеет ярко выраженный минимум при 3,5—4,5 моль/л HClO_4 , а при экстракции из растворов H_2SO_4 — в области концентраций кислоты 6—8 моль/л.

Экстракция висмута Д2ЭГФК из слабокислых (0,5—1 М) растворов кислородсодержащих кислот протекает по уравнению (3.26). В результате исследования экстракции висмута Д2ЭГФК из разбавленных (рН 0—9) растворов хлорной кислоты показано, что с ростом рН и концентрации висмута в растворе имеет место переход от его экстракции в виде кислой соли состава $\text{BiR}_3 \cdot 2\text{HR}$ к экстракции в области рН 1—3 в виде оксогидроксодиакилфосфата состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{R}_6$, а в области рН 4—10 возможна экстракция более гидролизованых форм состава $\text{Bi}_9\text{O}_x(\text{OH})_y\text{R}_{27-(2x+y)}$ [104].

При экстракции Bi из растворов HClO_4 с ростом концентрации кислоты в водной фазе (>3 моль/л) имеет место увеличение D_{Bi} . Методом ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{17}O , ^{13}C , ^1H установлено, что при экстракции висмута Д2ЭГФК из концентрированных растворов HClO_4 последняя распределяется в органическую фазу в виде двух форм — моногидрата $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сольвата $\text{HClO}_4 \cdot n\text{HR}$, и вторая форма является активной при извлечении висмута в виде перхлоратсодержащего диалкилфосфата [105].

Из галогенидных сред висмут может экстрагироваться ДАФК, МАФК, алкилмеркаптанами и карбоновыми кислотами, в отличие от Д2ЭГДФК и ДОТФК, в виде галогенидсодержащих комплексов. Подтверждением изменения типа реакции экстракции висмута Д2ЭГФК из концентрированных растворов H_2SO_4 в присутствии галогенид-ионов являются рост D_{Bi} с увеличением концентрации H_2SO_4 и зависимость D_{Bi}

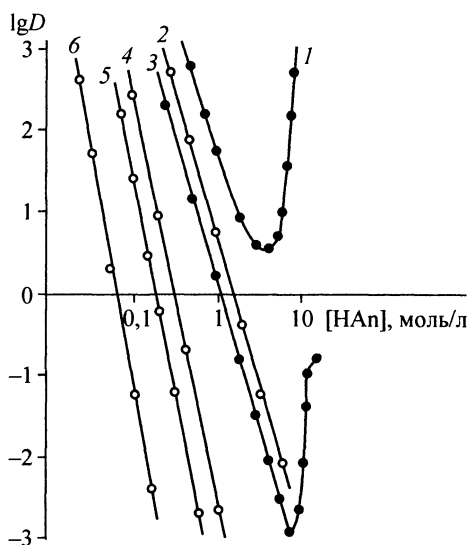


Рис. 3.14. Экстракция висмута из растворов кислот (HAn):

1 — HClO_4 , 2 — HNO_3 , 3 — H_2SO_4 , 4 — HCl , 5 — HBr , 6 — HI . 0,6 моль/л Д2ЭГФК (разбавитель октан), 1 г/л Bi .

от концентрации галогенид-ионов. Висмут из концентрированных растворов H_2SO_4 экстрагируется с низкими коэффициентами распределения $\sim 10^{-2}$ — 10^{-3} , а при добавлении галогенид-ионов $D_{\text{Вi}}$ значительно увеличивается. С ростом концентрации галогенид-ионов в водной фазе коэффициенты распределения висмута проходят через максимум. Снижение коэффициентов распределения висмута при увеличении концентрации галогенид-ионов объясняется образованием в водной фазе неэкстрагируемых высших комплексных кислот, причем тенденция к снижению $D_{\text{Вi}}$ увеличивается в ряду: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, что находится в соответствии с их устойчивостью. Возможность экстракции висмута в виде галогенидсодержащих комплексов следует учитывать при резкстракции висмута концентрированными растворами кислородсодержащих кислот. Необходимо, чтобы резкстрагент практически не содержал галогенид-ионов, так как небольшие количества их резко повышают $D_{\text{Вi}}$.

При экстракции висмута из водно-органических растворов минеральных кислот Д2ЭГФК водно-органические вещества оказывают различное влияние на коэффициенты распределения висмута в зависимости от их природы, а также и от природы минеральной кислоты. Так, при экстракции из растворов HClO_4 добавление спиртов и ацетона, в отличие от ацетамида и диметилформамида, сдвигает минимум экстракции в сторону меньших концентраций кислоты, и при меньших значениях концентраций HClO_4 начинает экстрагироваться перхлоратсодержащий алкилфосфат висмута $\text{BiClO}_4\text{R}_2 \cdot 2\text{HR}$. Из слабокислых растворов галогеноводородных кислот висмут экстрагируется Д2ЭГФК по катионообменному типу. Добавление спиртов и ацетона приводит к резкому снижению коэффициентов распределения Вi , что вызвано повышением прочности и усложнением состава неэкстрагируемых в данных условиях анионных галогенидных комплексов. Это подтверждается также данными по экстракции висмута из концентрированных растворов H_2SO_4 в присутствии спиртов и галогенид-ионов. Добавление спиртов в этом случае приводит к увеличению $D_{\text{Вi}}$, а равновесие сдвигается в сторону экстракции более богатых галоидом соединений [106].

3.3.2. Извлечение висмута экстрагентами нейтрального характера

К нейтральным экстрагентам относятся органические реагенты, содержащие электронодонорный атом — O, S, N, P и не являющиеся ни кислотами, ни основаниями. В нейтральных и слабокислых растворах они координируются непосредственно у атома экстрагируемого металла. В сильнокислых средах, присоединяя протон и образуя органические катионы, они экстрагируют металлы в анионной форме. Качественно предсказать экстракционную способность многочисленного ряда нейтральных экстрагентов практически невозможно. Можно лишь количественно объяснить рост экстракционной способности в ряду спирты—эфиры—кетоны—фосфорорганические

соединения увеличением основности экстрагента. Данная характеристика, как показано Розеном [107], является одной из основных при оценке экстракционной способности нейтральных органических соединений. Данные по экстракционному извлечению Bi нейтральными органическими соединениями приведены в табл. 3.6.

Нейтральными экстрагентами висмут извлекают обычно из галогенидных сред. В данных растворах устойчивость комплексов Bi возрастает от хлоридных к иодидным, и в таком же порядке возрастает и его экстракция. Данные по экстракции металлов из галогенидных сред обобщены в монографии Золотова с соавторами, из которой следует [108], что из растворов соляной кислоты висмут совершенно не экстрагируется углеводородами и их хлорзамещенными. При экстракции диизопропиловым и ди-*n*-бутиловым эфирами $D_{\text{Bi}} < 3 \cdot 10^{-3}$, а спиртами и кетонами висмут экстрагируется из растворов HCl с низкими ($< 0,4$) D_{Bi} . По данным Стоянова [109], экстракция висмута из растворов HCl снижается в ряду трибутилфосфат—циклогексанон—амиловый спирт—метилизобутилкетон—дихлордиэтиловый эфир и при экстракции из растворов с концентрацией 1 моль/л HCl D_{Bi} соответственно равны ~ 39 ; 3,0; 0,13; 0,001. Из справочных данных следует [108], что при экстракции 5%-м раствором триоктилфосфиноксида в толуоле из растворов 2 моль/л HCl D_{Bi} составляет ~ 130 . С ростом концентрации HCl при экстракции нейтральными органическими соединениями D_{Bi} , как правило, снижается.

Амиловый спирт экстрагирует висмут из растворов HCl с концентрацией ≤ 2 моль/л в виде $[\text{BiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AC}]^-$, а при концентрации $\text{HCl} \sim 3,5$ моль/л основной экстрагируемой формой является $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ [109], что согласуется с ранее полученными данными по экстракции висмута спиртами [110]. Кроме того, показано [109], что при экстракции амиловым спиртом из растворов HCl с концентрацией 8 моль/л основной экстрагируемой формой является $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. Циклогексанон экстрагирует висмут из разбавленных ($< 0,5$ моль/л) растворов HCl в виде $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ЦГН}]^-$, а при экстракции из растворов 4 моль/л HCl основной извлекаемой формой является $[\text{BiCl}_5]^{2-}$. В то же время метилизобутилкетон экстрагирует висмут из разбавленных растворов HCl в виде $[\text{BiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{МИБК}]^-$ [109]. С использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния установлено [111], что трибутилфосфат экстрагирует Bi из растворов 0,5 моль/л HCl в виде $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$, при концентрации HCl в растворе > 4 моль/л основной экстрагируемой формой является $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, но при этом в образовании экстрагируемого соединения принимает участие также форма $[\text{BiCl}_6]^{3-}$, доля которой с ростом концентрации кислоты возрастает.

Общими закономерностями экстракции Bi из растворов галогеноводородных кислот нейтральными органическими соединениями является снижение D_{Bi} с ростом концентрации кислоты в водной фазе, что обусловлено образованием в водной фазе хуже экстрагируемых высокозарядных комплексов $\text{Bi}\Gamma_5^{2-}$ и $\text{Bi}\Gamma_6^{3-}$. Коэффициенты распределения Bi возрастают при переходе от хлоридной среды к иодидной, что обусловлено увеличением константы экстракции Bi в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$. Последняя

Таблица 3.6

Экстракция висмута нейтральными кислородсодержащими экстрагентами
(по [122])

Состав экстрагента	Оптимальные условия экстракции, моль/л	D_{Bi}	Литература
2	3	4	5
1,2-Дихлорэтан (CH_2Cl) ₂	1,8 H ₂ SO ₄ , 0,01 KJ	0,26	[113]
Бензол C ₆ H ₆	0,01 KJ 10,5 H ₂ SO ₄ , 0,002 KBr	0,28 0,016	[113]
Толуол CH ₃ C ₆ H ₆	1,8 H ₂ SO ₄ , 0,01 KJ	0,32	[114]
n-Ксилол (CH ₃) ₂ C ₆ H ₆	0,01 KJ	0,31	[113]
Псевдокумол C ₆ H ₆ CH ₂ (CH ₃) ₂	0,01 KJ	0,56	[113]
Трифенилметан (C ₆ H ₅) ₃ CH	10,5 H ₂ SO ₄ 0,002 KBr	0,16	[114]
Дихлордиэтиловый эфир (ClCH ₂) ₂ O	1 HCl 1 HBr	0,001 0,001	[109]
	1 HI	0,005	[109]
Амиловый спирт C ₅ H ₁₁ OH	1 HCl 1 HBr 1 HI	0,025 0,32 1,3	[109]
	0,5 H ₂ SO ₄ , 0,1 NaBr	1,9	[117]
	2 H ₂ SO ₄ , 0,1 NaBr	10,5	[117]
	5 H ₂ SO ₄ , 0,1 NaBr	81,5	[117]
Гексиловый спирт C ₆ H ₁₃ OH	5 H ₂ SO ₄ 0,1 NaBr	70,2	[117]
Метилизобутилкетон CH ₃ (C ₄ H ₉)CO	1 HCl 1 HBr	0,13 0,50	[109]
	1 HI	8,0	[109]
Циклогексанон CH ₂ (CH ₂) ₄ CO	1 HCl 1 HBr	3,0 100	[109]
	1 HI	250	[109]
Три-n-Бутилфосфат (C ₄ H ₉ O) ₃ PO	1 HCl 1 HBr	39 400	[109]
	1 HI	630	[109]
	2HNO ₃	1,6	[120]

Окончание табл. 3.6

2	3	4	5
40 % ТБФ, октан	0,5 H ₂ SO ₄ 0,3 NaCl 5 H ₂ SO ₄ 0,1 NaCl	100 200	[116] [116]
27 % ТБФ, октан	9 H ₂ SO ₄ , 0,1 NaBr	>2000	[116]
Диамилсульфоксид (C ₅ H ₁₁) ₂ SO	3,6 NaNO ₃ 1 HNO ₃	>3000 36	[118] [119]
Трибутилфосфин (C ₆ H ₅) ₃ PO	0,1 HNO ₃	28	[119]
Дибутилбутоксиметилфосфин R ₂ PO(CH ₂ OR)	0,5 HNO ₃	15	[119]
Бутилдибутоксиметилфосфин RP(O)(CH ₂ OR) ₂	0,5 HNO ₃	4,3	[119]
Трибутоксиметилфосфин (ROCH ₂) ₃ OH	0,5 HNO ₃	>100	[115]
Дибенз-18-корона-6	0,01—3 H ₂ SO ₄ , 0,05 KJ		

зависит от констант устойчивости соответствующих галогенидных комплексов. При экстракции Вi из растворов галогенводородных кислот с концентрацией 1 моль/л $D_{Вi}$ возрастают в ряду HCl—HBr—HI и соответственно равны: при использовании в качестве экстрагента ТБФ — 39, 400, 630, ЦГН — 3,0, 100, 250, МИБК — 0,13, 0,50, 8,0, АС — 0,025, 0,32, 1,3, ДХДЭЭ — 0,001, 0,001, 0,005 [109]. Из приведенных выше значений $D_{Вi}$ при его экстракции из растворов галогенводородных кислот видно, что $D_{Вi}$ увеличивается в ряду ДХДЭЭ, АС, МИБК, ЦГН, ТБФ. Последнее обусловлено тем, что висмут в растворах соляной и бромоводородной кислот существует в виде анионов $ВiГ_4(H_2O)_2^-$, и условием хорошей его экстракции является замещение молекул воды молекулами экстрагента [112]. Данное замещение протекает тем легче, чем выше основность экстрагента. Так, ТБФ и ЦГН замещают обе молекулы воды в анионе с образованием хорошо экстрагируемого комплекса $[ВiГ_4 \cdot 2S]^-$, более слабые экстрагенты АС и МИБК замещают только одну молекулу воды с образованием комплекса $[ВiГ_4 \cdot H_2O \cdot S]$, а ДХДЭЭ не может заместить даже одну молекулу воды и вследствие этого практически не извлекает анион $ВiCl_4^-$ [112].

Следует отметить, что экстракция висмута из сульфатно-галогенидных сред имеет преимущество перед его экстракцией из растворов галогенводородной кислоты, так как позволяет независимым изменением концентрации водородных и галогенид-ионов подобрать условия более эффективного извлечения Вi. Так, из растворов галогенводородных кислот висмут не экстрагируется углеводородами и их хлорзамещенными [108]. Однако, как показано Торговым с сотрудниками [113], при экстракции

иодида висмута данными органическими растворителями из сульфатно-иодидных растворов (1,8 моль/л H_2SO_4 , 0,01 моль/л KI) имеет место извлечение молекулярной формы BiI_3 , а D_{Bi} при этом, например, для 1,2-дихлорэтана, бензола, толуола, *n*-ксилола и псевдокумола соответственно равны 0,26, 0,28, 0,32, 0,31 и 0,56. Показано также, что при экстракции трибромида висмута из сульфатно-бромидных растворов (10,5 моль/л H_2SO_4 , 0,002 моль/л KBr) D_{Bi} увеличиваются в ряду бензол—дифенил—нафталин—дифенилэтилен—дифенилметан—трифенилметан и возрастают при переходе от бензола к трифенилметану от 0,016 до 0,16 [114]. При этом висмут экстрагируется органическими растворителями в обоих случаях в виде BiI_3 . По сравнению с простыми эфирами, слабо экстрагирующими висмут из галогенидсодержащих растворов, в случае краун-эфиров (дибенз-18-корона-6) удается количественно извлекать висмут из сульфатно-иодидных растворов в области концентраций серной кислоты 0,01—3 моль/л и иодид-ионов 0,05—1,0 моль/л [115].

С высокими коэффициентами распределения висмут экстрагируется ТБФ только при низких концентрациях НГ. Однако экстракция висмута ТБФ из слабокислых растворов ($[\text{HГ}] \leq 0,3$ моль/л) осложнена гидролизом, который можно предотвратить увеличением концентрации ионов водорода. При экстракции висмута из растворов 1—3 моль/л H_2SO_4 $D_{\text{Bi}} < 10^{-3}$. Добавление галогенид-ионов приводит к резкому увеличению D_{Bi} [116]. С ростом концентрации хлорид- и бромид-ионов зависимость D_{Bi} от $[\text{Г}^-]$ в обоих случаях проходит через максимум, свидетельствующий о смене химизма экстракции висмута от $\text{BiI}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ к экстракции $[\text{BiI}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]^-$. При экстракции из бромидных сред D_{Bi} значительно больше, чем при экстракции из хлоридных, т.е. константы экстракции висмута ТБФ снижаются при переходе от бромидных к хлоридным комплексам, и при его экстракции в виде $\text{BiI}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ соответственно равны $1,99 \cdot 10^{10}$ и $2,14 \cdot 10^7$ [116]. В виде данных соединений висмут экстрагируется ТБФ до 0,3 моль/л HCl и 0,08 моль/л HBr . При дальнейшем увеличении концентрации НГ в водной фазе начинают экстрагироваться ионные ассоциаты BiI_x^{3-x} , где x меняется от 4 до 6.

При экстракции висмута спиртами из растворов серной кислоты $D_{\text{Bi}} < 10^{-3}$, и добавление бромид-ионов приводит к увеличению D_{Bi} на три—пять порядков [117], причем зависимость $\lg D_{\text{Bi}} - \lg [\text{Br}^-]$ проходит через максимум в области концентраций бромид-ионов ~0,1 моль/л. Из бромидных сред висмут экстрагируется *n*-амиловым, изоамиловым, *n*-гексильным и *n*-октиловым спиртами в зависимости от концентрации бромид-ионов и кислоты в водной фазе в виде комплексов BiI_x^{3-x} , где x меняется от 3 до 6.

Нейтральные органические соединения (триалкилфосфиноксиды, алкилсульфоксиды, окиси алкилалкоксиметилфосфинов) эффективно извлекают Bi и из азотнокислых растворов, что позволяет использовать их для переработки висмутсодержащих азотнокислых растворов. Показано, что при экстракции Bi диамильсульфоксидом и сульфоксидами нефтяного происхождения зависимость $\lg D_{\text{Bi}} - [\text{HNO}_3]$ проходит через

максимум в области ~ 1 моль/л HNO_3 , а экстрагируемой формой является гидроксо-нитрат состава $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 3\text{S}$ [118]. Обращает на себя внимание увеличение D_{Bi} более, чем на порядок, с ростом исходной концентрации Bi в растворе.

Артюхиным [119] исследована экстракция 12 элементов из нитратных растворов бутилбутоксиметилфосфином и показано, что при экстракции D_{Bi} снижаются в ряду R_3PO , $\text{R}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{OR})$, $\text{RP}(\text{O})(\text{CH}_2\text{OR})_2$ и $\text{PO}(\text{CH}_2\text{OR})_3$, где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, а висмут экстрагируется оксидом дибутил(бутоксиметил)фосфина в виде трисольвата состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$ или $\text{BiONO}_3 \cdot 3\text{S}$.

Трибутилфосфат экстрагирует висмут из азотнокислых растворов сравнительно слабо ($D_{\text{Bi}} \leq 1,5$), вследствие чего использование ТБФ для извлечения висмута из данных растворов неэффективно. Однако смесь Д2ЭГФК и ТБФ (30—70 %) экстрагирует висмут со значительно большими D_{Bi} , чем в случае применения данных экстрагентов в отдельности, и позволяет количественно извлекать его из растворов HNO_3 с концентрацией ≤ 4 моль/л [120]. Показано также, что смесь триоктиламина с ТБФ в октане экстрагирует Bi из растворов HNO_3 с синергетическим эффектом и может быть использована для его экстракционного извлечения из промывных растворов. При этом экстрагируемое соединение имеет состав $\text{R}_3\text{NH}[\text{Bi}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})]$ [121]. Следует отметить, что нейтральные органические соединения эффективно экстрагируют висмут из солянокислых и азотнокислых растворов, что позволяет широко использовать их для извлечения висмута из растворов от выщелачивания висмутосодержащих концентратов с получением его соединений.

3.3.3. Извлечение висмута анионообменными экстрагентами

К данному классу экстрагентов относятся соли органических оснований, содержащие органический катион — аммониевый, пиридиновый, фосфониевый и др. Анионообменные экстрагенты извлекают металлы из растворов, в которых они находятся в виде анионных комплексов. Из данного класса экстрагентов наиболее широко используются соли первичных ($\text{R}-\text{NH}_2 \cdot \text{HA}$), вторичных ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{HA}$) и третичных ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N} \cdot \text{HA}$) аминов, а также четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) общей формулы $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{A}^-)$, где A^- — анион минеральной кислоты: Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и т.д. Висмут эффективно извлекается анионообменными экстрагентами из соляно- [46, 54, 123—134], азотно- [135—137] и сернокислых [138] растворов (табл. 3.7).

Гиндиным с сотрудниками [82] получен следующий ряд экстрагируемости хлоридных комплексов металлов солью четвертичного аммониевого основания: $\text{Bi}(\text{III}) > \text{Sb}(\text{III}) > \text{Cd}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II}) > \text{Fe}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Mn}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II})$, который совпадает с рядом устойчивости хлоридных комплексов соответствующих металлов. В результате исследования экстракции висмута первичными, вторичными и

Таблица 3.7

Экстракция висмута солями аминов и четвертичных аммониевых оснований (по [122])

Состав экстрагента		Оптимальные условия экстракции, моль/л	$D_{\text{Вi}}$	Литература
Метилтри- <i>n</i> -октиламмоний нитрат $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NO}_3$	10 % в бензоле	0,5—0,7 HNO_3	50—70	[137]
	в смеси октанола и бензола (1:1)	2,0 HNO_3	~0,2	[137]
	0,2 моль/л, ксилол	2,0 HNO_3	9	[139]
Триоктилбензиламмоний нитрат $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NC}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	0,39 моль/л, толуол	1,1 HCl	~300	[126]
	0,25 моль/л, толуол	1,6 HNO_3	15,8	[136]
Тетрадециламин	0,035 моль/л, бензол	0,8 HCl	160	[123]
Триоктиламин $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NHNO}_3$	30 % в бензоле	1,5 HNO_3	~0,4	[137]
	0,035 моль/л, бензол	1,5 HNO_3	0,62	[123]
Три- <i>n</i> -додециламин $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{NHNO}_3$	$3,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ксилол	0,5—0,7 HCl	12	[128]
	$1,93 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ксилол	0,2 HBr	8	[128]
Диоктиламин $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}_2\text{NO}_3$	30 % в бензоле	3,0 HNO_3	~0,01	[137]
	30 % в метилизобутилкетоне	2,0 HNO_3	~0,66	[137]
	0,035 моль/л, бензол	1,3 HCl	170	[123]
Дигексадециламин	0,035 моль/л, бензол	1,6 HNO_3	0,46	[123]
Гексадециламин	0,035 моль/л, бензол	3 HNO_3	0,32	[123]
АНП-2	0,035 моль/л, бензол	1,0 HNO_3	0,8	[123]
	50 % в бензоле	1,0 HCl	140	[123]
<i>N</i> -октиланилин $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2 моль/л, толуол	3,0 HCl	>100	[140]
<i>n</i> -Октиланилин $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	2 % в бензоле	0,5—1,5 HCl	>100	[141]

третичными аминами: гексадециламином (ГДА), дигексадециламином (ДГДА), диоктиламином (ДОА), триоктиламином (ТОА) и смесью первичных аминов (АНП-2), в [123] установлено, что чем лучше амин экстрагирует кислоту из азотнокислых растворов, тем хуже он экстрагирует висмут. Так, технический амин АНП-2, извлекающий HNO_3 в области концентраций 1—2 моль/л с низкими D_{HNO_3} , наиболее эффективно извлекает висмут в этой области концентраций HNO_3 . При экстракции висмута аминами из солянокислых растворов $D_{\text{Вi}}$ выше, чем при его экстракции из азотнокислых, что обусловлено, по мнению авторов [123], меньшей экстракцией соляной кислоты по сравнению с азотной по реакции присоединения.

Для извлечения Вi из хлоридсодержащих растворов от выщелачивания висмутсодержащих концентратов предложено использовать раствор смеси первичных аминов АНП-2 (~1,7 моль/л) в керосине [123], технический триоктиламин [123, 124] или 15%-й раствор смеси третичных алифатических аминов в керосине [46], а также раствор нитрата триалкилбензиламмония в закислительной фракции перегонки нефти [54] или в толуоле [126].

Войнаровской с соавторами показано [123], что смесь первичных аминов АНП-2 экстрагирует Вi из хлоридсодержащих растворов в виде комплекса BiCl_5^{2-} . Данные по экстракции Вi высокомолекулярными аминами неоднозначны. Шепард и Варнок считают, что три-н-лауриламмин в ксилоле экстрагирует висмут из растворов HCl в виде соединения $(\text{ТЛАН}^+)_2\text{BiCl}_5^{2-}$ [128], а по данным Шевчука с соавторами [129] растворы н-додециламина, трилауриламина и трибутиламина в хлороформе экстрагируют его в виде соединений $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{HBiCl}_6$ и $(\text{RNH}_2)_3\text{BiCl}_6$, где R — C_4H_9 , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Ворк и Гуд при исследовании взаимодействия BiCl_3 с раствором три-н-гептиламмония в бензоле показали возможность образования комплексов $\text{ТГАН}^+\text{BiCl}_4^-$ и $(\text{ТЛАН}^+)_2\text{BiCl}_5^{2-}$ [130]. С использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния Стояновым с соавторами [131] показано, что висмут экстрагируется раствором три-н-октиламина в бензоле из растворов 1—10 моль/л HCl только в виде соединения $(\text{ТОАН}^+)_2\text{BiCl}_5^{2-}$.

Из растворов 5 моль/л HCl, концентрированных по BiCl_3 , ТОА может экстрагировать висмут в виде комплекса $[\text{BiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$, который в избытке экстрагента переходит в комплекс $[\text{BiCl}_5]^{2-}$. По данным Фишера с соавторами [132], на основании ИК-спектроскопических исследований установлена возможность экстракции висмута ТОА из растворов HCl как в виде соединения $(\text{ТОАН}^+)_2\text{BiCl}_5^{2-}$, так и в виде $\text{ТОАН}^+\text{BiCl}_4^-$. Медковым с соавторами показано [133], что из сульфатохлоридных растворов висмут экстрагируется ТОА в виде комплексов $[\text{BiCl}_3\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{BiCl}_4]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, а из нитратохлоридных растворов — $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, $[\text{BiCl}_3\text{NO}_3]^-$, $[\text{BiCl}_4]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ [134], причем рост концентрации хлорид-ионов в водной фазе способствует экстракции более богатых по хлору соединений.

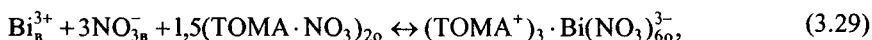
Показано также [142], что висмут эффективно экстрагируется из сульфатохлоридных растворов бензольными растворами тетраоктилэтилендиамин, тетраоктилбутилендиамин, тетраоктилгексиленидиамин (ТОГДА) и три-н-октиламина, а с ростом концентрации хлорид-ионов в исходном водном растворе для них, кроме ТОГДА, наблюдается снижение $D_{\text{Вi}}$, обусловленное увеличением концентрации в растворе неэкстрагируемых комплексных анионов $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. При этом отмечено, что, в отличие от ТОА, который экстрагирует висмут из данных растворов преимущественно в виде комплекса $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, диамины извлекают его в том же интервале концентраций хлорид-ионов в виде двух комплексных анионов $[\text{BiCl}_4]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$.

По данным Иллювиевой с сотрудниками [127], анионообменная экстракция висмута из растворов HCl солями четвертичных аммониевых оснований осложнена сольватацией, а экстрагируемое соединение имеет состав $2\text{RBiCl}_4 \cdot 3\text{RCl}$, где R — катион экстрагента.

Висмут количественно извлекается анионообменными экстрагентами и из азотнокислых растворов. Из данных Шмидта с соавторами [137] следует, что экстракционная способность аминов различного строения изменяется в последовательности ЧАО, третичные и вторичные амины: нитрат-метил-три-н-октиламмония (МТОАН) >

$> \text{TOA} > \text{ДОА}$, т.е. возрастает с увеличением числа алкильных групп, присоединенных к атому азота. При этом, как отмечается в [123, 137], максимум зависимости $D_{\text{Вi}}$ от концентрации кислоты в водной фазе сдвигается в сторону большей концентрации кислоты при переходе к аминам, обладающим меньшей экстракционной способностью по отношению к висмуту.

Для переработки висмутсодержащих азотнокислых растворов предложено использовать триалкилбензиламмоний нитрат [135]. При этом показано [136], что триоктилбензиламмоний нитрат экстрагирует висмут из азотнокислых растворов в виде соединения $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{NR}_3\text{R}'\text{NO}_3$. Авторы [127] считают, однако, что четвертичные аммониевые основания экстрагируют висмут из азотнокислых растворов в виде соединения $2\text{RBi}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{RNO}_3$, где R — катион экстрагента. Учитывая димеризацию триоктилметиламмония нитрата ($\text{TOMA} \cdot \text{NO}_3$) в ксилоле, авторы [142] считают, что экстракция висмута из азотнокислых растворов протекает по следующему уравнению:



а значение логарифма константы экстракции висмута равно 4,2.

Наряду с четвертичными аммониевыми основаниями для извлечения Вi из промывных азотнокислых растворов производства его соединений предложено использовать смесь триоктиламина и трибутилфосфата [121], при этом наблюдается синергетический эффект, а экстрагируемое соединение имеет состав $\text{R}_3\text{NH}[\text{Bi}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{ТБФ}]$. Соли ЧАО могут быть использованы и для извлечения висмута из сернокислых растворов от выщелачивания висмутсодержащего сульфидного сырья [138]. При этом рекстракцию висмута осуществляют разбавленными (0,5 моль/л) растворами серной кислоты, что не позволяет получать рекстракты с содержанием висмута более 6 г/л вследствие его осаждения в виде оксогидросульфата.

3.3.4. Экстракционное извлечение висмута с получением соединений

В процессе получения соединений висмута гидролитической переработкой металлического висмута степень извлечения его в основной нитрат при добавлении к азотнокислым растворам щелочных реагентов составляет 90—92 %, а при их разбавлении водой даже в 10—15 раз она не превышает 55—60 %. Вследствие этого в процессе производства соединений Вi образуется большой объем маточных и промывных растворов, в 6—15 раз превышающий объем исходного раствора. Кроме того, при получении соединений наряду с металлическим висмутом в настоящее время в качестве исходного сырья используют висмутсодержащие продукты свинцового производства — висмутистый свинец и шлам от его переработки электролизом в кремнефтористоводородном электролите. Последнее приводит к получению азотнокислых

растворов, содержащих, г/л: 1—6 Вi; 4—40 Рb; 0,2—1 Аg; 5—40 ННО₃. Переработка таких растворов по существующей технологии (гидролиз Вi при рН ~3) с последующим направлением осадка основного нитрата висмута в начало процесса ведет к накоплению примесных металлов в технологических растворах. При этом остаточная концентрация висмута в сбросовых растворах составляет 0,02—0,05 г/л, что приводит и к его потерям.

При выщелачивании висмутсодержащих руд и концентратов используют обычно соляную кислоту, смесь НСl с СаСl₂ или Н₂SO₄ с NaCl, а получаемые при этом растворы содержат, г/л: 1—3 Вi; 1—2 Cu; 1—2 Рb; 0,5—1 Zn; 3—6 Fe; 0,02—0,05 As; 60—80 Cl. Гидролитическая переработка растворов добавлением к ним щелочных реагентов не позволяет эффективно очищать висмут от таких примесных металлов, как свинец, железо, серебро. Целесообразно перерабатывать азотнокислые и хлоридсодержащие растворы с использованием процесса экстракции, позволяющего, наряду с концентрированием висмута, осуществлять эффективную его очистку от примесных металлов.

Сравнение экстракционной способности экстрагентов различного класса при извлечении Вi из азотнокислых растворов показало (рис. 3.15), что триалкилбензиламоний нитрат (ТАБАН) и три-н-октиламин (ТОА), в отличие от вторичного N-октиланилина (N-ОА), эффективно экстрагируют висмут из азотнокислых растворов. Наряду с ТАБАН и ТОА для извлечения висмута из растворов ННО₃ могут быть использованы и другие амины, но при этом необходимо иметь в виду, что экстракционная способность амина снижается при переходе от соли четвертичного аммониевого основания — метил-три-н-октиламмония к третичному — ТОА и вторичному — ди-н-октиламину [137], а при экстракции (тетрапропил-, тетрабутил- и тетрагексиламмонием) $D_{Вi}$ возрастает с увеличением молекулярной массы амина [143].

Общим недостатком экстракционных схем извлечения висмута с использованием аминов является сложность реэкстракции висмута. Так, при использовании триалкиламина в качестве реэкстрагента используют раствор этилендиаминтетраацетата натрия (50 г/л) [124], азотнокислый раствор нитрата аммония (100 г/л ННО₃, 500 г/л NH₄NO₃) [125], или осаждают висмут в виде металла из органической фазы в титановом автоклаве при 180 °С и давлении 20·10⁵ Па в присутствии восстановителя — муравьиной кислоты и водного раствора аммиака [46]. ТАБАН предложено использовать для экстракционного извлечения Вi из азотнокислых [135] и солянокислых [54] растворов. Реэкстракцию висмута при этом осуществляют концентрированными 6,4—8,0 моль/л растворами ННО₃, что приводит к большому расходу кислоты, а также щелочного реагента при переработке реэкстракта. Кроме того, концентрированные растворы ННО₃ разрушают амины. Так, при контакте N—ОА в течение 20 мин с растворами 4 моль/л ННО₃ он теряет свои экстракционные свойства [141], а при обработке ТАБАН растворами 6,4 моль/л ННО₃ происходит частичное окисление экстрагента с образованием карбоновых кислот [127].

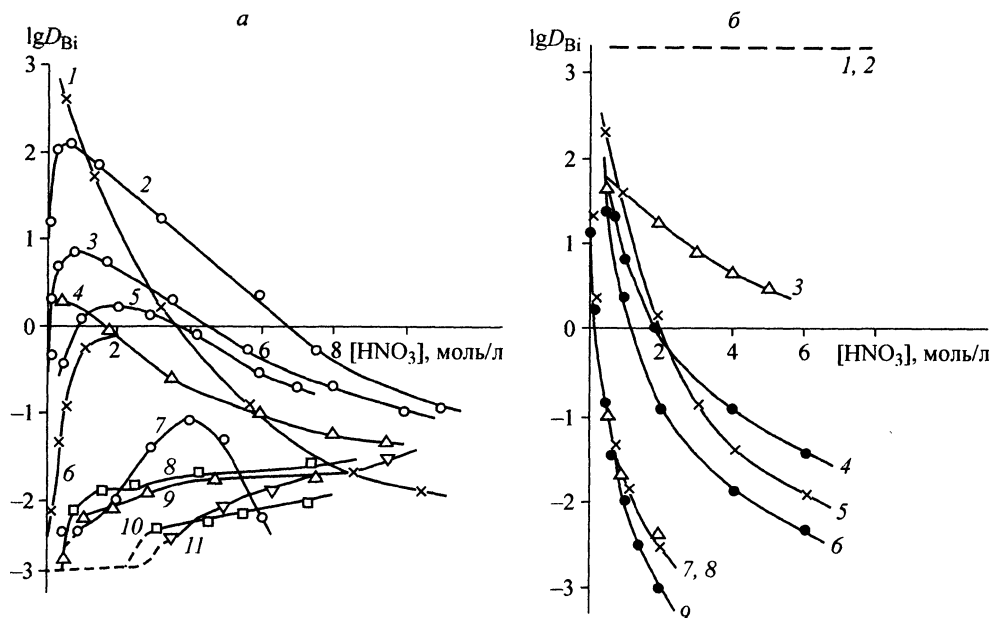


Рис. 3.15. Зависимость $\lg D_{\text{Bi}}$ от концентрации HNO_3 [86].

a — экстрагент, моль/л: 1 — 0,5 ТОФО, 2 — 0,5 ТАБАН, 3 — 0,5 ТОА, 4 — 0,5 НСО, 5 — 3,7 ТБФ, 6 — 9,6 ЦГН, 7 — NOA, 8 — 8,0 МИБК, 9 — 6,3 ОС, 10 — 6,4 2ЭГС, 11 — 0,5 НС. 2 г/л Bi^{3+} , 1 — 4, 7, 11 — разбавитель толуол. *б* — экстрагент, моль/л: 1 — 0,05 Д2ЭГДТФК; 2 — 0,05 ДОТФК; 3 — 0,02 ТНК, разбавитель CCl_4 [98], 4 — 0,4 М2ЭГФК; 5 — 0,4 ПОМ; 6 — 0,4 Д2ЭГФК; 7 — 3,9 НК; 8 — 5,5 ВИК-1; 9 — 5,4 СКК. 2 г/л Bi^{3+} , 1, 2, 4 — 6 — разбавитель — октан.

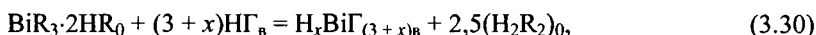
Из нейтральных органических соединений — триоктилфосфиноксид (ТОФО), нефтяные сульфоксиды (НСО), трибутилфосфат (ТБФ), циклогексанон (ЦГ), метилизобутилкетон (МИБК), октиловый (ОС) и 2-этилгексильный (2ЭГС) спирты, нефтяные сульфиды (НС) — для экстракционного извлечения висмута из растворов HNO_3 могут быть использованы ТОФО и концентрированные растворы НСО. Однако, как и в случае аминов, при этом имеют трудности с выбором эффективного реагента для его количественной реэкстракции.

При экстракции висмута катионообменными экстрагентами — ди-2-этилгексилдитиофосфорной (Д2ЭГДТФК), диоктилдитиофосфорной (ДОТФК), тионафтенной (ТНК) и моно-2-этилгексилфосфорной (М2ЭГФК) кислотами, первичным октилмеркаптаном (ПОМ), ди-2-этилгексилфосфорной (Д2ЭГФК), нафтенными (НК), алифатическими монокарбоновыми (СКК) и разветвленными карбоновыми (ВИК-1) кислотами — D_{Bi} с ростом концентрации HNO_3 резко снижается, что является обычным при экстракции металлов по реакции катионного обмена. Наиболее эффективно Bi извлекают из азотнокислых растворов серосодержащие катионообменные экстрагенты (Д2ЭГДТФК, ДОТФК, ТНК, ПОМ). Однако сульфгидрильные реагенты наряду с

висмутом экстрагируют количественно и металлы-примеси (Pb, Cu, Ag, Zn и др.), а реэкстракцию его при этом необходимо осуществлять концентрированными растворами галогенводородных кислот. Все это может усложнить как очистку висмута от сопутствующих примесей, так и переработку реэкстракта. Для извлечения висмута из растворов HNO_3 практический интерес представляет, на наш взгляд, Д2ЭГФК, эффективно экстрагирующая его из растворов 0,1—1,0 моль/л HNO_3 и позволяющая количественно реэкстрагировать висмут относительно разбавленными (2,5—5 моль/л) растворами HNO_3 .

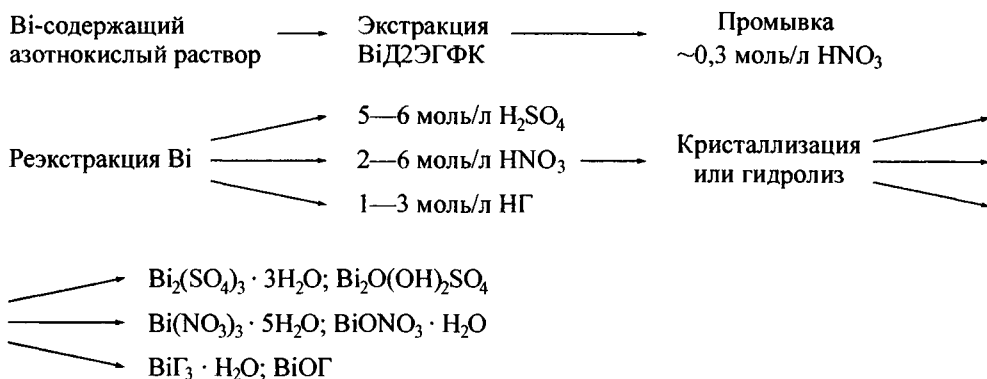
В промышленных азотнокислых растворах производства соединений висмута основными примесными металлами являются свинец, цинк, медь, серебро, и при экстракции из разбавленных (0,1—0,5 моль/л) растворов HNO_3 Д2ЭГФК висмут может быть отделен от примесных металлов.

Наряду с азотной кислотой висмут может быть реэкстрагирован растворами галогенводородных (НГ) кислот по уравнению



где Г — соответственно Cl, Br, I.

Количественная реэкстракция висмута растворами НГ основана на том, что висмут образует в растворах прочные галогенидные комплексы. Реэкстракция висмута может быть осуществлена и растворами $\text{H}_2\text{SO}_4 > 4$ моль/л при 50—60 °С с получением концентрированных по висмуту растворов, из которых при охлаждении кристаллизуется сульфат висмута. Возможность эффективной реэкстракции висмута растворами минеральных кислот позволяет использовать Д2ЭГФК для переработки азотнокислых технологических растворов с получением соединений висмута высокой чистоты по следующей схеме:



Наряду с Д2ЭГФК для извлечения висмута из нитратных растворов могут быть использованы М2ЭГФК или карбоновые кислоты. Однако в случае карбоновых

кислот (СКК, ВИК, НК) извлечение его необходимо осуществлять при pH около 2, но висмут в растворах HNO_3 при данном значении pH практически полностью гидролизуются с образованием труднорастворимого осадка основного нитрата, что требует проведения на стадии экстракции постепенной нейтрализации висмутсодержащего раствора. Образование осадка основного нитрата висмута можно избежать также при использовании экстрагента в натриевой или аммонийной формах. Возможность использования фракции C_7 — C_9 монокарбоновых кислот в аммонийной форме для переработки азотнокислых растворов производства соединений висмута с получением оксида квалификации “х.ч.” показана в работе [88].

Для эффективного извлечения висмута из растворов HCl могут быть использованы, как видно из рис. 3.16, нейтральные фосфор- и серосодержащие экстрагенты и сульфгидрильные реагенты. Амины эффективно извлекают висмут из растворов HCl в широком диапазоне концентраций кислоты, что осложняет последующую его реэкстракцию. Преимуществом нейтральных органических соединений является возможность эффективной экстракции висмута из относительно разбавленных (0,5—2 моль/л) растворов HCl , с последующей количественной его реэкстракцией концентрированными растворами HCl . Как видно из рис. 3.16, б, для извлечения висмута из

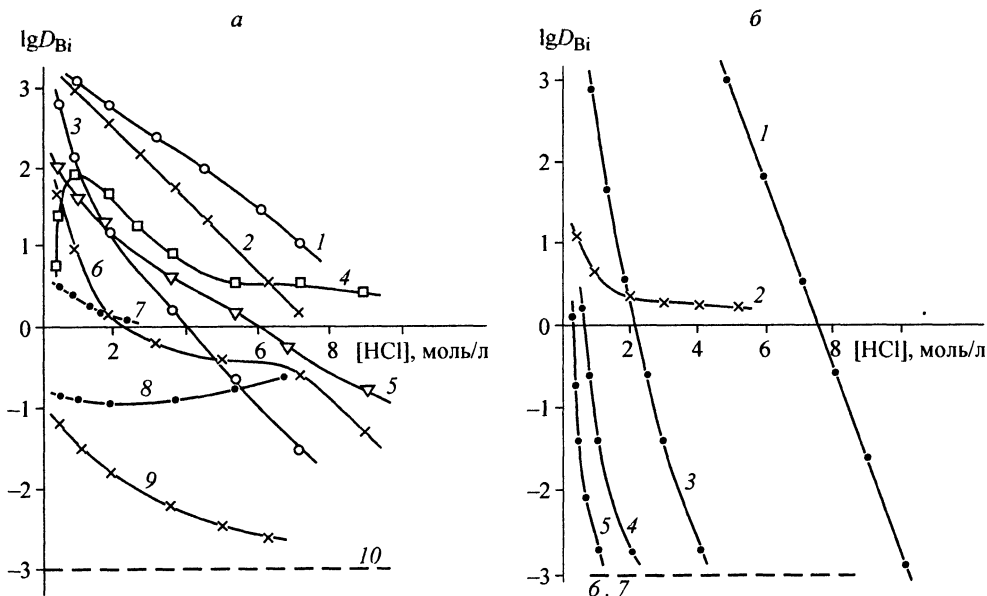


Рис. 3.16. Зависимость $\lg D_{\text{Bi}}$ от концентрации HCl .

а — экстрагент, моль/л: 1 — 0,2 ТАБАХ, 2 — 0,2 ТОА, 3 — 0,2 ТОФО, 4 — 0,6 N-ОА, 5 — 3,7 ТБФ, 6 — 0,4 ОСО, 7 — 9,6 ЦГН, 8 — 9,2 АС, 9 — 8,0 МИБК, 10 — 8,6 ДХДЭ. 2 г/л Bi, 1—4, 6 — разбавитель толуол. *б* — экстрагент, моль/л: 1 — 0,05 ДЭГДТФК, 2 — 0,02 ТНК, 3 — 0,05 ДОТФК, 4 — 0,6 ПОМ, 5 — 0,6 ДЭГФК, 6 — 3,9 НК, 7 — 5,4 СКК.

солянокислых растворов могут быть использованы также и серосодержащие катионообменные экстрагенты — Д2ЭГДФК, ДОТФК, ТНК, ПОМ. При этом его резэкстракция может быть осуществлена, как и в случае нейтральных органических соединений, концентрированными растворами HCl .

Таким образом, сравнение экстракционной способности экстрагентов кислотного, нейтрального и основного характера свидетельствует, что для извлечения висмута из азотнокислых растворов практический интерес представляют алкилфосфорные и карбоновые кислоты, алкилмеркаптаны, а из солянокислых растворов — диалкилдитио- и диалкилтиофосфорные кислоты, нейтральные фосфор- и серосодержащие органические соединения. Висмут эффективно извлекается из галогенидных сред экстрагентами анионообменного характера, но при этом имеют место трудности с его резэкстракцией.

3.4. Ионообменное извлечение висмута

Извлечение висмута методами ионного обмена предложено использовать для переработки хлоридных или сульфатно-хлоридных растворов выщелачивания висмут-содержащих концентратов [144—153]. Для извлечения висмута из хлоридсодержащих растворов, образующихся при выщелачивании оловянных концентратов, в [144] исследовались аниониты различной степени основности: АВ-17-6, АВ-17-16, АВ-27-16, АН-20-16, АН-22, ЭДЭ-10П, и показано, что увеличение содержания дивинилбензола приводит к уменьшению обменной емкости смолы по висмуту. В результате исследования элюентов различной природы (растворы нейтральных солей, азотной, серной или соляной кислот, гидроксида натрия) установлено, что элюирование висмута протекает наиболее эффективно с анионита ЭДЭ-10П растворами 2 моль/л H_2SO_4 и скорости элюирования 0,5 мл/(см²·мин). Из проведенного сравнения следует, что наилучшие технологические параметры получены при использовании анионита ЭДЭ-10П, и, как видно из рис. 3.17, в области концентрации 1—4 моль/л HCl коэффициенты распределения висмута, свинца, мышьяка и железа при сорбции данным анионитом располагаются в следующий ряд $\text{Bi} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Fe}$.

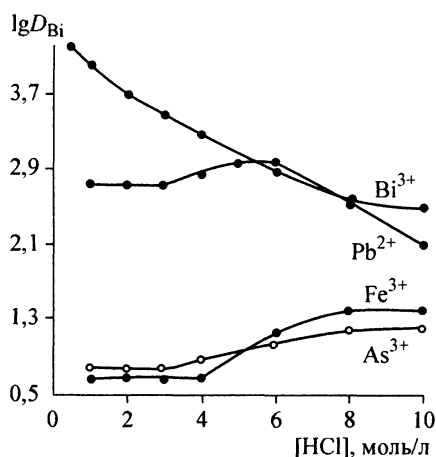


Рис. 3.17. Зависимость коэффициентов распределения металлов от концентрации соляной кислоты в растворе при сорбции анионитом ЭДЭ-10П.

Исходная концентрация металлов, г/л: Bi — 1,5; Pb — 1,17; As — 1,47; Fe — 5,0 [144].

Показана также возможность использования для извлечения висмута из растворов выщелачивания активированного угля СКТ-2 [145], который извлекает из растворов совместно висмут, свинец, олово (IV), и при этом удается эффективно очищать их от примесей железа (III), мышьяка (III) и соединений других металлов. Регенерация сорбента включает стадию отмывки от железа, мышьяка и свинца водой, десорбцию олова раствором 1 моль/л NaOH, а висмута — раствором 11 моль/л HCl. При этом авторы [145] отмечают относительно небольшую емкость сорбентов по висмуту и низкую его концентрацию в элюате при использовании как анионита ЭДЭ-10П, так и активированного угля СКТ-2.

Возможность ионообменного извлечения висмута из растворов выщелачивания медно-висмутового концентрата состава, %: Cu — 14,3; Bi — 0,36; Fe — 40,8; S — 34,45; Al₂O₃ — 0,71; CaO — 1,6; MgO — 1,27; SiO₂ — 2,5; WO₃ — 0,11; As — 0,12, солянокислыми растворами состава 30—45 г/л HCl при T : Ж = 1 : 3, температуре 85—90 °C и τ = 2 ч в присутствии окислителя (HNO₃) — 12 кг/т концентрата исследована в [146]. Рассмотрен также вариант сернокислого выщелачивания концентрата в течение 3 ч при 90—95 °C и T : Ж = 1 : 3 растворами состава, г/л: 50—60 H₂SO₄ и 25—35 NaCl. При этом переход висмута в раствор на стадии выщелачивания составил 90,8—91,5 %. Состав растворов выщелачивания приведен в табл. 3.8, а результаты по сорбционному извлечению висмута из данных растворов различными анионитами в табл. 3.9. Сравнение сорбционной способности различных анионитов проводили по статической обменной емкости ионита (COE) и коэффициенту распределения висмута между ионитом и водной фазой (*K_d*), которые рассчитывали по уравнениям:

$$\text{COE} = (C_{\text{Bi}}^0 - C_{\text{Bi}})V/P; \quad (3.31)$$

$$K_d = (\text{COE}/C_{\text{Bi}}) \cdot 10^3, \quad (3.32)$$

Таблица 3.8

Состав растворов после выщелачивания медно-висмутовых концентратов, г/л [146]

Компонент	Раствор	
	хлоридный	сульфатно-хлоридный
Bi	0,6—1,2	0,57—1,12
Cu	0,14—0,18	0,12—0,20
Fe	22,1—30,5	20,0—26,0
SO ₄ ²⁻	10,3—12,6	50,8—68,9
Cl ⁻	28,5—38,9	15,0—18,9
NO ₃	3,6—5,8	Отсутствует
SiO ₂	0,20—0,45	0,11—0,16
Al ₂ O ₃	0,05—0,10	0,20—0,36
Кислотность (по HCl)	20—30	30—45

Таблица 3.9

Сорбция висмута из технологических солянокислых растворов различными анионитами
($V = 0,3$ л, $P = 0,5$ г, $C_{\text{Bi}}^0 = 0,73$ г/л, кислотность 30 г/л HCl) [146]

Ионит	C_{Bi} , г/л	СОЕ, г/г	K_d , мл/г
АВ-16	0,24	0,294	1225
АВ-17	0,26	0,282	1085
АВ-17П	0,25	0,288	1152
АВ-27	0,31	0,252	813
АВ-57	0,25	0,288	1152
АМ	0,29	0,274	945
АН-2Ф	0,28	0,270	964
АН-18	0,40	0,198	495
АН-21	0,46	0,162	352
АН-22	0,44	0,174	400
АН-23	0,12	0,366	3050
АН-231	0,14	0,354	2529
АН-31	0,32	0,246	769
АН-25	0,07	0,396	5657
АН-251	0,10	0,378	3780
АН-40	0,05	0,408	8160
ЭДЭ-10П	0,41	0,192	468
Вофатит ВК	0,34	0,234	690
Вофатит Е	0,30	0,258	860
Вофатит-150	0,30	0,258	860

Примечание. Аниониты АВ-27 и АВ-57 содержат 4 % ДВБ, все остальные 8 %.

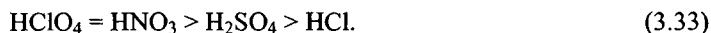
где СОЕ — статическая обменная емкость, г Вi/г ионита; K_d — коэффициент распределения, мл/г; C_{Bi}^0 и C_{Bi} — исходная и равновесная концентрации висмута в растворе, г/л; V — объем раствора, л; P — навеска ионита, г.

Из приведенных в табл. 3.9 данных следует, что наиболее эффективно висмут извлекается из хлоридсодержащих растворов анионитами на основе винилпиридинов: АН-40, АН-25 и АН-23. Несколько меньшая поглотительная способность у высокоосновных анионитов АВ-17, АВ-57, АВ-16, АМ и низкоосновных АН-2Ф, АН-31. При этом отмечается [147], что иониты на основе винилпиридинов обладают более высокой термической и химической стойкостью по сравнению с анионитами АВ-17, АВ-18, АВ-27, АН-21, что обусловлено высокой прочностью пиридинового ядра. В результате исследования влияния концентраций HCl на сорбцию висмута анионитами АН-23, АН-25 и АН-40 установлено [150], что в интервале концентрации HCl от 1 до

10 моль/л висмут сорбируется преимущественно в виде аниона BiCl_5^{2-} . При концентрации HCl в растворе менее 1 моль/л авторы [150] предполагают преимущественную его сорбцию в виде однозарядного аниона BiCl_4^- .

С целью выбора анионита для извлечения висмута из растворов электрохимического выщелачивания медно-висмутовых концентратов состава, г/л: 2—6 Bi; 7—10 Pb; 10—15 Cu; 20 — Fe; 0,3 — Zn; 0,8 — Ag, содержащих сульфат- и хлорид-ионы, в [148, 149] исследовалась сорбция висмута и примесных металлов анионитами различного класса (табл. 3.10) и показано, что наиболее селективным к висмуту является анионит АВ-17Пх8. При этом установлено, что висмут сорбируется анионитом в виде комплекса BiCl_5^{2-} .

Для извлечения висмута из анионитов предложено использовать растворы минеральных кислот, кислые растворы тиомочевины, комплексона (III) [144—153]. В результате исследований по десорбции висмута из анионита АВ-17Пх8 в [149] установлено, что наилучшие результаты получены при использовании сернокислых растворов тиомочевины, растворов трилона Б и виннокислой соли калия—натрия. При этом степень десорбции висмута составляла соответственно, %: 94; 94 и 62. Способность висмутсодержащих анионитов к элюированию исследована в [147]. Данные табл. 3.11 также свидетельствуют, что наилучшими элюирующими свойствами обладают растворы тиомочевины и трилона Б, в которых висмут образует прочные комплексы, а по способности десорбировать висмут минеральные кислоты располагаются в следующем ряду:



Переработка висмутсодержащих концентратов с использованием на стадии выщелачивания хлоридсодержащих растворов связана с потерями висмута, которые могут достигать 3—4 %. С целью более полного его извлечения из концентратов состава, %: 1,6 Bi; 44,3 Fe; 44,7 S; 1,0 Cu; 0,75 Zn, в [152] использовано сорбционное выщелачивание висмута в сульфатно-хлоридных растворах. В качестве сорбента

Таблица 3.10

Зависимость статической обменной емкости, коэффициентов распределения K_p и коэффициентов разделения K_q от природы некоторых из исследованных ионитов [148]

Марка ионита	COE				K_p				K_q		
	Bi	Cu	Pb	Fe	Bi	Cu	Pb	Fe	Bi:Cu	Bi:Pb	Bi:Fe
АВ-17х8	6,5	0,6	3,0	23,0	27	1,2	8,5	20	22	3	1
АВ-17Пх8	17,2	0,1	3,2	8,0	125	0,1	9,0	7	1250	14	18
ЭДЭ-10П	7,9	4,5	22,8	24,0	34	9,5	142	27	3	0,2	1
АН-2Ф	13,1	3,0	15,6	7,3	73	6,1	67	7	12	1	10
АМП	0	0	12,0	10,5	0	0	106	10	—	—	—

Таблица 3.11

Результаты десорбции висмута растворами различных элюентов в статических условиях [147]

Состав элюирующего раствора	Степень десорбции висмута из анионитов за одну ступень, %									
	AB-16	AB-23M	AB-17	AB-17П	АН-2Ф	АН-23	АН-23I	АН-25	АН-25I	АН-40
2 н HCl	6,7	12,0	16,6	24,0	8,0	20,3	18,5	20,2	23,2	15,9
6 н HCl	13,3	30,1	23,6	57,7	10,2	34,1	41,2	28,7	48,8	20,9
2 н H ₂ SO ₄	62,6	27,9	36,5	49,0	32,8	58,5	67,9	57,1	56,2	52,0
6 н H ₂ SO ₄	84,4	34,9	40,5	73,4	39,2	64,7	86,4	63,5	68,1	57,2
2 н HClO ₄	64,0	19,2	15,3	81,8	39,0	—	71,6	70,8	80,2	53,6
2 н HNO ₃	53,2	52,6	36,8	54,1	28,3	70,6	76,4	66,8	75,1	56,3
6 н HNO ₃	55,7	—	43,9	72,4	30,7	78,9	81,5	73,4	83,1	65,5
2 н HNO ₃ + + 1 н NaNO ₃	51,0	64,0	37,0	77,2	23,3	81,4	84,8	70,0	79,7	58,3
2 н HNO ₃ + + 2 н (NH ₄) ₂ SO ₄	74,1	68,1	37,3	73,2	33,5	83,6	87,5	75,9	82,6	—
4 % Thio, pH 1,2	88,3	—	25,1	62,9	75,1	89,4	92,0	87,8	90,9	85,5
8 % Thio, pH 1,2	93,2	38,3	32,1	94,5	98,0	99,2	99,8	99,0	99,5	98,8
4 % Трилон Б	86,7	—	60,9	86,4	—	92,8	93,6	88,4	92,4	85,0

Примечание. Подкисление растворов тиомочевины проводили соляной кислотой.

предложено использовать винилпиридиновый анионит марки ВП-1АП в хлоридной форме. Процесс выщелачивания осуществляли путем загрузки в раствор, содержащий 1 моль/л H₂SO₄ и 1 моль/л NaCl, при перемешивании и температуре 60—65 °С концентрат до соотношения Т : Ж = 1 : 4 и добавлении в смесь анионита в количестве 5 % к объему смеси. Десорбцию анионита, насыщенного висмутом, проводили раствором реагента класса комплексонов с последующим извлечением висмута из элюата электролизом в ячейке с катионитовой диафрагмой типа МК-40, никелевым катодом и свинцовым анодом. В результате электролиза на катоде осаждался висмут в виде губки, после плавки которой получен металлический висмут состава, %: 99,06 Bi; 0,04 Cu; 0,77 Pb; 0,01 Fe; 0,11 Zn.

Для извлечения висмута из элюатов предложено использовать процессы электролиза или цементации с выделением висмута в виде металла [149, 153]. В работе [147] показана целесообразность использования на стадии десорбции висмута растворов азотной кислоты с последующим осаждением висмута из растворов на стадии гидролиза в виде основного нитрата и его прокаливанием до оксида. При этом следует иметь в виду, что висмут сорбируется анионитами в виде хлоридсодержащих комплексов и на стадии десорбции хлорид-ионы частично переходят вместе с висмутом в

элюат. Последнее затрудняет очистку висмута от хлорид-ионов при его гидролизе из азотнокислых растворов, и осадок, наряду с основным нитратом, может содержать и оксохлорид висмута.

Литература

1. **Карякин Ю. В., Ангелов И. И.** Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
2. **Полывинный И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А.** Висмут. — Алма-Ата: Наука, 1989. — 316 с.
3. **Основы металлургии.** Т. 5/ Отв. ред. Н. С. Грейвер, Н. П. Сажин, И. А. Стригин, А. В. Троицкий. — М.: Металлургия, 1968. — 632 с.
4. **Глазков Е. Н.** Висмут. — Ташкент: Фан, 1964. — 116 с.
5. **Федоров П. И.** Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий: Уч. пособие/ МИХМ. — М., 1986. — 92 с.
6. **Бусев А. И.** Аналитическая химия висмута. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — 382 с.
7. **Справочник по растворимости.** Т. 3, кн. 1. — М., Л.: Изд-во АН СССР, 1961. — 944 с.
8. **Brcic B. S., Kolar D., Lazarini F., Malesic M.** Die Oxidation von Wismut in verdünnter Salpetersäure mit atmosphärischem Sauerstoff// Monatshefte für Chemie. — 1973. — Bd. 104. — S. 365—375.
9. **Куанышева К. З., Кунаев А. М., Лайкин В. К.** О растворении свинца, висмута и их сплавов в растворах азотной кислоты// Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР. Т. 53. — Алма-Ата, 1978. — С. 68—75.
10. **Волостникова Л. М., Исмаев Х. Р.** Исследование процесса растворения металлического висмута в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ / Редкол. журн. "Узбекский хим. журн.". — Ташкент, 1983. — 7 с. — (Деп. в ВИНТИ 07.07.83, № 4078-83 Деп.)
11. **Волосникова Л. М., Гималитдинова Ш., Исмаев Х. Р.** Растворение металлического висмута в азотной кислоте с подачей кислорода// Там же, 1987. — 5 с. — (Деп. в ВИНТИ 13.04.87, № 4021-B87.)
12. **А.С.537032 СССР, С 01G 29/00.** Способ получения растворов солей висмута/ Л. Ф. Козин, А. А. Никитин, Р. Ж. Хобдабергенов и др. — № 1971289/23-26. Заявлено 26.11.73// Открытия. Изобретения. — 1976. — № 44. — С. 66.
13. **Sillen L. G.** On the crystal structure of monoclinic $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // Z. Kristallogr. — 1941. — Bd. 103, N. 4. — S. 274—290.
14. **Schumb W. C., Rittner E. S.** Polymorphism of bismuth trioxide// J. Am. Chem. Soc. — 1943. — Vol. 65, N 6. — P. 1055—1060.
15. **Заявка 61-136922** Японии, МКИ C01G 29/00. Получение высокодисперсного оксида висмута/ Кубо Сигэки, Ямамото Осаму. Сумимото киндзоку кодзан к.к.; Заявлено 10.12.84, № 59-260299. Оpubл. 24.06.86. (РЖХ 1987, 16Л95П).
16. **Hill W. D.** The bismuth-sodium nitrate reaction// J. Chem. Educ. — 1989. — Vol. 66, N 9. — P.709.

17. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. — М.: Мир, 1972. — 824 с.
18. Gattow G., Schutze D. Uber ein Wismut(III)-oxid mit hoherem Sauerstoffgehalt (β -Modifikation)// Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1964. — Bd. 328, H. 1—2. — S. 44—68.
19. Jacobs W. The system: $\text{H}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{HCl}$ at 30°C // Chem. Weekblad. — 1917. — Vol. 14. — P. 208—212.
20. Уразов Г. Г., Киндяков П. С., Снайдерман Л. И. Изучение растворимости в системе окись висмута — соляная кислота — вода// Тр. Моск. ин-та тонк. хим. техн. — 1958. — Вып. 7. — С. 140—143.
21. Jellinek K., Kuhn W. Heterogeneous equilibrium resulting from the hydrolysis of bismuth chloride// Z. Physik Chem. — 1923. — Bd. 105. — S. 337—355.
22. Zlatev I. I., Slavova P. N., Trandafelov D. S. Study on complex formation in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ at 25° and 40°C // Докл. Болг. АН. — 1982. — Т. 35, № 2. — С. 183—186.
23. Васильев В. П., Гречина Н. К. Растворимость оксихлорида висмута в растворах хлорной кислоты и стандартный изобарный потенциал иона Bi^{3+} в водном растворе// Журн. неорган. химии. — 1967. — Т. 12, вып. 3. — С. 605—609.
24. Васильев В. П., Гречина Н. К. Растворимость BiOCl и BiONO_3 в водных растворах азотной и хлорной кислот// Там же. — 1967. — Т. 12, вып. 5. — С. 1372—1380.
25. Яцимирский К. Б. Изучение галогенидных комплексов висмута методом растворимости// Сб. статей по общей химии. Т. 1. — М., Л.: Изд-во АН СССР, 1953. — С. 97—105.
26. Солдатов А. А., Топтыгина Г. М., Евдокимов В. И. Физико-химическое исследование процесса выделения висмута из хлоридных растворов// Комплексное использование минерального сырья. — 1989. — № 1. — С. 59—62.
27. Васильев В. П., Гречина Н. К. Растворимость BiOCl в водных растворах тиомочевины в присутствии хлорной кислоты// Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1968. — № 12. — С. 1319—1323.
28. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.-8Auflage Wismut. — Weinheim/ Bergstr. Verlag Chemie, GmbH., 1964. — 866 s.
29. Gattow G., Schott D. Zur Hydrolise von salpetersauren Bi^{3+} -Losungen// Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1963. — Bd. 324, H. 1—2. — S. 31—47.
30. Swinehart D. F., Garrett A. B. The Equilibria of two basic bismuth nitrates in dilute nitric acid at 25°C // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73, N 2. — P. 507—510.
31. Schmith D. F. The Condition of bismuth salts in aqueous solutions and the volal electrode — potential of bismuth// Ibid. — 1923. — Vol. 45. — P. 360—370.
32. Lazarini F. Tetra- m_3 -hydroxo-tetra- m_3 -oxo-hexabismuth (III) nitratetetrahydrate, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Cryst. Struct. Comm. — 1979. — Vol. 8, N 3. — P. 69—74.
33. Lazarini F. The crystal structure of a bismuth basic nitrate $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. — 1978. — Vol. B34, N 11. — P. 3169—3173.
34. Федоров В. А., Калаш Т. Н., Миронов В. Е. Исследование нитратных комплексов трехвалентного висмута// Журн. неорган. химии. — 1971. — Т. 16, вып. 4. — С. 1014—1019.
35. Powder diffraction file. J.C.P.D.S. — Pennsylvania, 1985.
36. Rutten G. M. Das System Wismutoxyd, Salpetersaure und Wasser// Z. Anorg. Allg. Chem. — 1902. — Bd. 30, H. 1—4. — S. 342—405.
37. Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of cations. — N.-Y.: J. Wiley, 1976. — 512 p.

38. **Уразов Г. Г., Киндяков П. С., Чукаев А. К.** Изучение растворимости в тройной системе окись висмута — серный ангидрид — вода при 25 °C// Тр. Моск. ин-та тонк. хим. техн. — 1958. — Вып. 7. — С. 144—148.
39. **Sundwall 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. A34, N 2. — P. 93—98.
40. **Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров В. А., Никитенко Т. Ф.** Потенциометрическое исследование хлоридных комплексов висмута// Журн. неорганич. химии. — 1963. — Т. 8, вып. 8. — С. 1852—1856.
41. **А.с. 61793 СССР.** Способ гидрометаллургического извлечения висмута из сульфидных руд/ Н. П. Сажин, Р. А. Дулькина. Б.И. 1940, № 3.
42. **Чазова Л. А., Глазков Е. Н., Овинцева С. А. и др.** Полупромышленные испытания гидрометаллургической схемы переработки медно-висмутовых концентратов// Цветные металлы. — 1966. — № 5. — С. 32—34.
43. **Волосникова Л. М., Набиев Ш. М., Исмаилов Х. Р.** Исследование условий осаждения висмута из растворов, содержащих хлористый аммоний// Химия редких и цветных металлов. — Ташкент: Фан, 1975. — С. 114—116.
44. **Полывинный И. Р., Батырбекова С. А., Алексеев С. О. и др.** Гидрометаллургическая переработка бедных висмутсодержащих концентратов соляной кислотой с хлористым кальцием// Комплексное использование минерального сырья. — 1979. — № 6. — С. 39—42.
45. **Киселева С. П., Шиврин Г. Н., Кротова В. И.** Гидрометаллургическая переработка медно-висмутовых концентратов с получением солей висмута// Цветные металлы. — 1981. — № 6. — С. 19—21.
46. **Коган В. С., Чантурия В. А., Сердюкова Н. Г.** Гидрометаллургическая переработка висмутсодержащих сульфидных концентратов// Там же. — 1990. — № 2. — С. 26—28.
47. **А.с. 1008263 СССР МКИ C22B 30/06.** Растворитель для извлечения висмута из сульфидного сырья/ В. С. Коган, М. Д. Кантемиров, А. С. Бажов, О. В. Эстерле// Б.И. — 1983. — № 12. — С. 139.
48. **Oprea Fl., Paraschiv J., Podit D.** Extragerea bismutului din solutiile de la prelucrarea hidrometalurgica a concentratelor cuprobismutifere// Metalurgia (RSR). — 1984. — Vol. 36, N 12. — P. 621—624.
49. **Ходжиев А.** Вскрытие золото-мышьяковистых концентратов// Технол. обогащ. полезных ископаемых Средн. Азии. — 1981. — № 3. — С. 93—96.
50. **Пономарева Е. И., Щербан К. Н., Загородняя А. Н. и др.** Гидрометаллургический способ переработки висмутсодержащих концентратов// Новые процессы в цветной металлургии. — Алма-Ата: Наука, 1977. — С. 108—111.
51. **Okobe Tayizo, Mirgoguchi Tadaaki.** Новая гидрометаллургическая технология извлечения висмута// Technol. Repts Tohoku Univ. — 1973. — Vol. 38, N 3. — P. 699—732 (РЖХ 1974, 14192).
52. **Solozhenkin P. M., Lujbavina L. L., Levchenko O. G.** Bacterial Leaching of Ores of Tadzhikistan// Proc. Int. Conf. Use Microorg. Hygrometall. — 1980. (Sl. 1982). — P. 135—142.

53. **Иллюниева Г. В., Косяков Р. И.** Бактериальное извлечение висмута из коллективных сульфидных концентратов// Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1989. — № 4. — С. 10—14.
54. **Гулевитская И. А., Корженевский Л. А.** Полупромышленная проверка гидрометаллургической схемы получения солей висмута из медного концентрата// Там же. — 1982. — № 1. — С. 24—26.
55. **Корженевский Л. А.** Химическая селекция медно-висмутовых продуктов обогащения руд вольфрамомолибденовой и оловянной подотраслей// Обогащение руд. — 1997. — № 3. — С. 8—11.
56. **Wadia B. H., Olivares F. E.** Extraction of bismuth from Peruvian arsenopyrite// Bull. Bismuth Inst (Brussels). — 1975. — V. 9. — P. 1—2.
57. **Demarthe J. M., Georgeaux A.** Lead-Zinc-Tin 80 [Eigyty]// Proc. World Symp. Metall Environ. Control. — 1990. — P. 426—444.
58. **Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В.** Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
59. **Методы получения особо чистых неорганических веществ/ Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм и др.** — Л.: Химия, 1969. — 480 с.
60. **Исследование процессов кристаллизации нитратов висмута (III) из водных растворов / А. А. Факеев, В. И. Сафонова, Л. Д. Исхакова и др.**// Массовая кристаллизация и кристаллизационные методы разделения смесей: Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. — Иваново, 1990. — С. 153.
61. **Пат. 91334** Румыния, МКИ C22B 3/00. Извлечение металлов из комплексных природных концентратов. — № 118181; Заявлено 29.04.85; Оpubл. 30.04.87.
62. **Мельников С. М., Розловский А. А., Шуклин А. М. и др.** Сурьма. — М.: Металлургия, 1977. — 536 с.
63. **Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.** Гидролиз металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
64. **Коваленко П. Н.** Определение значения pH начала осаждения и произведения растворимости гидроокиси висмута полярографическим методом// Химическая наука и промышленность. — 1957. — Т. 2, вып. 4. — С. 531—533.
65. **Sundvall B.** Crystal structure of tetraoxotetrahydroxohexabismuth (III) perchlorate heptahydrate, $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{HO})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. An X-ray and neutron diffraction study// Inorg. Chem. — 1983. — Vol. 22. — P. 1906—1912.
66. **Маргулис В. Е., Гришанкина Н. С., Новоселова В. П., Малетина Е. Д.** О гидролизе сульфатов висмута// Журн. неорганической химии. — 1967. — Т. 12, вып. 8. — С. 2036—2040.
67. **Graunar M., Lazarini F.** Di-m-hydroxo-bis[aquasulfatobismuth(III)]// Acta Crystallogr. — 1982. — Vol. 38B, N 11. — P. 2879—2881.
68. **Golic L., Graunar M., Lazarini F.** Catena Di-m-hydroxo-m₃-oxo-dibismuth(III) sulfate// Ibid. — P. 2881—2883.
69. **Юхин Ю. М., Барышников Н. В., Афонина Л. И., Татаринцева М. И.** Очистка висмута при гидролизе азотнокислых растворов// Журн. прикл. химии. — 1990. — Т. 63, № 1. — С. 14—18.

70. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И., Афонина Л. И., Подкопаев О. И. Синтез оксида висмута особой чистоты// Высокочистые вещества. — 1996. — № 4. — С. 62—71.
71. Афонина Л. И., Юхин Ю. М. О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута// Сиб. хим. журн. — 1993. — Вып. 3. — С. 13—19.
72. Sundvall B. Crystal and molecular of structure of tetraoxotetra-hydroxobismuth(III) nitrate monohydrate, $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{HO})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Acta Chem. Scand. — 1979. — Vol. A33, N 3. — P. 219—224.
73. Lazarini F. Bismuth basic nitrate $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)\text{O}(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5$ // Acta Crystallogr. — 1979. — Vol. B35, N 12. — P. 448—450.
74. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 2/ Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 338 с.
75. Юхин Ю. М., Ворсина И. А., Данилова Л. Е. Осаждение висмута из солянокислых растворов// Журн. неорган. химии. — 1995. — Т. 40, вып. 2. — С. 229—233.
76. Стары И. Экстракция хелатов. — М.: Мир, 1966. — 392 с.
77. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. — М.: Наука, 1968. — 313 с.
78. Экстракция металлов фенолами/ А. И. Холькин, Л. М. Гиндин, Л. С. Маркова, И. С. Штильман. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1976. — 192 с.
79. Основы жидкостной экстракции/ Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов и др. — М.: Химия, 1981. — 400 с.
80. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. — М.: Metallurgia, 1982. — 376 с.
81. Ритчи Г. М., Эшбрук А. В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. — М.: Metallurgia, 1983. — 408 с.
82. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. — М.: Наука, 1984. — 144 с.
83. Петрухин О. М. Координационная химия и экстракция нейтральных комплексов металлов// Химия экстракции. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1984. — С. 112—131.
84. Экстракционная хроматография/ Под ред. Т. Браун, Г. Гертсина. — М.: Мир, 1978. — 632 с.
85. Гиндин Л. М., Васильева А. А., Иванов И. М. Экстракция висмута, сурьмы и серебра алифатическими монокарбоновыми кислотами// Журн. неорган. химии. — 1965. — Т. 10, вып. 2. — С. 497—501.
86. Юхин Ю. М., Михайличенко А. И., Удалова Т. А. и др. Экстракционное извлечение висмута из азотнокислых растворов// Журн. прикл. химии. — 1988. — Т. 61, № 9. — С. 1985—1989.
87. Гранжан А. В., Кучук Г. М., Чарыков А. К. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение висмута (III) и хрома (III) в некоторых природных объектах// Журн. аналит. химии. — 1991. — Т. 46, вып. 4. — С. 812—815.
88. Удалова Т. А., Юхин Ю. М., Ворсина И. А. Экстракция висмута карбоновыми кислотами// Журн. неорган. химии. — 1995. — Т. 40, вып. 12. — С. 2072—2077.
89. Ахмедова Д. И., Алекперов Р. А. Экстракция висмута из водных растворов нафтеновыми кислотами// Исследования в области неорганической и физической химии/ ИНФХ АН Аз СССР. — Баку, 1971. — С. 295—299.

90. Юхин Ю. М., Левин И. С., Леонтьева Е. Г., Ворсина И. А. Экстракция висмута ди-н-октилфосфорной и ди-н-бутилфосфорной кислотами из хлорноокислых растворов// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1974. — № 12, вып. 5. — С. 44—50.
91. Юхин Ю. М., Левин И. С. Экстракция висмута моно-2-этилгексилфосфорной кислотой из растворов некоторых минеральных кислот// Там же. — С. 50—54.
92. Out E. O., Westland A. D. Liquid-liquid extraction of some M^{II} and M^{III} ions with 2-ethylhexylhydrogenphenylphosphonate// Polyhedron. — 1989. — Vol. 8, N 10. — P. 1307—1313.
93. Левин И. С., Маринкина Г. А., Юхин Ю. М. Экстракция висмута октилмеркаптаном из растворов хлорной кислоты// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1976. — № 14, вып. 6. — С. 58—64.
94. Handley T. H. Di-n-butyl phosphorothioric acid as an extractant for met. ions// Analyt. Chem. — 1963. — Vol. 35. — P. 991—995.
95. Bode H., Arnswald W. Untersuchungen über substituierte Dithiophosphate. Bildung der Metall-Diäthyl dithiophosphate und ihre Extrahierbarkeit aus mineralisauer losungen// Z. Analyt. Chem. — 1962. — Bd. 185. — S. 179—201.
96. Handley T. H. Extraction with sulfur-containing organophosphorus compounds// Nucl. Sci. Eng. — 1963. — Vol. 16. — P. 440—444.
97. Левин И. С., Юхин Ю. М., Быховская И. А. и др. Экстракция висмута ди-2-этилгексидитиофосфорной кислотой из растворов минеральных кислот// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1973. — № 12, вып. 5. — С. 83—88.
98. Алекперова А. А., Алекперов Р. А., Золотов Ю. А. Тионафтенновые кислоты — новые экстракционные реагенты// Журн. аналит. химии. — 1970. — Т. 25, вып. 12. — С. 2283—2286.
99. Левин И. С., Шаталова А. А., Азаренко Т. Г. Применение алкилфосфорных кислот в аналитической химии. Сообщение 4. Экстракция висмута алкилфосфорными кислотами и возможности его отделения от сопутствующих элементов// Журн. аналит. химии. — 1966. — Т. 21, вып. 7. — С. 876—879.
100. Лобанов Ф. И., Досмагамбетова С. С., Леонов В. А. Экстракция висмута (III) из галогенидных сред легкоплавкими экстрагентами// Там же. — 1983. — Т. 28, вып. 11. — С. 2900—2904.
101. Холькин А. И., Адрианова Т. Н., Задонская Н. В. и др. Получение высокотемпературных сверхпроводящих материалов с применением экстракции// Докл. АН СССР. — 1990. — Т. 312, № 3. — С. 663—667.
102. Pat. 5019366 US, МКИ 4C01F 17/00 Sakai Kazuhiro. Mitsubishi Metal Corp.; N 354198; Заявл. 19.05.89. Оpubл. 28.05.91.
103. Писаревский А. П., Мартыненко Л. И. Карбоксилаты, алкоголяты и β -дикетонаты висмута (III) и сурьмы (III)// Координац. хим. — 1994. — Т. 20, № 5. — С. 324—349.
104. Юхин Ю. М., Удалова Т. А., Ворсина И. А. Экстракция висмута в виде оксогидроксодиакилфосфатов// Журн. неорган. химии. — 1996. — Т. 41, вып. 4. — С. 690—694.
105. Федотов М. А., Юхин Ю. М., Удалова Т. А. Исследование строения ди-2-этилгексилфосфатов висмута методом ЯМР на ^{31}P , ^{17}O и других ядрах// Там же. — 1997. — Т. 42, вып. 9. — С. 1540—1546.

106. Левин И. С., Юхин Ю. М., Зелинский А. Г. Экстракция висмута ди-2-этилгексил-фосфорной кислотой из водно-органических растворов минеральных кислот// Журн. аналит. химии. — 1972. — Т. 27, вып. 10. — С. 1976—1980.
107. Розен А. М. О зависимости экстракционной способности от строения экстрагента и разделении вкладов сольватации и гидратации в константу равновесия// Химия экстракции. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1984. — С. 68—95.
108. Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. — М.: Наука, 1973. — 380 с.
109. Стоянов Е. С. Изучение галогенидных комплексов висмута (III) и сурьмы (III) в экстрактах и водных растворах с использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния: Автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.02 /АН СССР. Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского. — М., 1975. — 32 с.
110. Иофа Б. З., Ющенко А. С., Киреев Г. И. Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими растворителями. XV. Экстракция висмута и свинца из растворов галогеноводородных кислот// Радиохимия. — 1971. — Т. 13, вып. 3. — С. 391—396.
111. Стоянов Е. С., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А., Грибов Л. А. Изучение механизма экстракции висмута(III) трибутилфосфатом из хлоридных растворов с использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния// Координац. хим. — 1975. — Т. 1, вып. 1. — С. 59—61.
112. Спиваков Б. Я., Стоянов Е. С., Золотов Ю. А. Координационная гидратация и экстракция галогенидных комплексов металла// Докл. АН СССР. — 1975. — Т. 220, № 2. — С. 392—395.
113. Торгов В. Г., Ус Т. В., Дроздова М. К., Глинская А. Н. Экстракция иодида висмута алифатическими и ароматическими углеводородами// Журн. неорганической химии. — 1987. — Т. 32, вып. 7. — С. 1670—1675.
114. Торгов В. Г., Веревкин Г. В., Денисов В. В., Яхина В. А. Экстракция трибромидов сурьмы и висмута полициклическими ароматическими углеводородами// Там же. — Вып. 2. — С. 420—425.
115. Поладян В. Э., Пахольчук С. Ф., Авласович Л. М., Андрианова А. М. Экстракция галогенидных комплексов висмута полиэфиром дибенз-18-корона 6// Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51, № 7. — С. 743—747.
116. Юхин Ю. М., Коржов А. П. Экстракция висмута три-н-бутилфосфатом из хлоридных и бромидных сред// Журн. неорганической химии. — 1977. — Т. 22, вып. 3. — С. 755—760.
117. Юхин Ю. М., Мешкова Н. М., Кривоzubова Г. В. Экстракция висмута из бромидных сред некоторыми спиртами// Там же. — 1983. — Т. 28, вып. 8. — С. 2064—2068.
118. Никитин Ю. Е., Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И. Экстракция висмута сульфоксидами из азотнокислых растворов// Там же. — 1975. — Т. 20, вып. 7. — С. 1950—1953.
119. Артюхин П. И. О корреляции между произведениями растворимости гидроксидов металлов и константами образования их нейтральных гидроксокомплексов// Сиб. хим. журн. — 1993. — Вып. 1. — С. 21—26.
120. Юхин Ю. М., Михайличенко А. И., Удалова Т. А. и др. Экстракционное извлечение висмута из азотнокислых растворов// Журн. прикл. химии. — 1988. — Т. 61, № 9. — С. 1985—1989.

121. **Pashkov G. L., Nikiforova L. K.** Extraction of Bi from acid nitrate solutions by mixtures of TOA and TBF// International Solvent Extraction Conference, Kyoto, 16—20 July 1990. — P. 213.
122. **Удалова Т. А.** Экстракция висмута некоторыми катионообменными экстрагентами: Дисс. ... канд. хим. наук/ ИХТТИМС СО РАН. — Новосибирск, 1997. — 174 с.
123. **Войнаровская Г. И., Кондрашов А. А., Резник А. М., Юрченко Л. Д.** Экстракция висмута и галлия амином АНП-2// Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. — 1975. — Т. 5, № 2. — С. 50—53.
124. **Петров М. А., Беликов В. В., Гулевитская И. А., Эпштейн Л. А.** Экстракционное выделение висмута из растворов гидрометаллургического передела// Обогащение руд. — 1973. — № 4. — С. 9—10.
125. **Медков М. А., Смольков А. А., Давидович Р. Л., Седова Н. А.** Экстракционное извлечение висмута из сульфатохлоридных растворов техническим триоктиламином// Журн. прикл. химии. — 1985. — Т. 59, вып. 7. — С. 1604—1606.
126. **Коган В. С.** Экстракционное выделение висмута из солянокислых растворов// Комплексная перераб. руд цветн. мет./ КазИМС. — Алма-Ата, 1980. — С. 76—83.
127. **Дубровская Н. Я., Иллюниева Г. В., Кривилева Э. Д.** Экстракция висмута солями четвертичных аммониевых оснований// Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1985. — № 3. — С. 47—51.
128. **Sheppard J. C., Warnock R.** The distribution of bismuth (III) and polonium (IV) between triaurylamine solutions of xylene and hydrochloric and hydrobromic acid solutions// J. Inorg. Nucl. Chem. — 1964. — Vol. 26, N 8. — P. 1421—1427.
129. **Шевчук И. А., Керимбекова А. Н., Керимбеков А. В.** Исследование хлоридных ацидо-комплексов висмута экстракцией аминами и УФ-спектрофотометрией// Журн. неорганич. химии. — 1967. — Т. 12, вып. 11. — С. 3111—3113.
130. **Work R. A., Good M. L.** Visible and far-infrared spectral studies of tetrahedral and octahedral complexes in non-aqueous solvent systems. IV. Far-infrared and ultraviolet spectra of four, five and six coordinate chloro and bromo bismuthate(III) anions in benzene solutions// Spectrochim. Acta. — 1973. — Vol. 29 A. — P. 1547—1554.
131. **Стоянов Е. С., Спиваков Б. Я., Грибов Л. А., Золотов Ю. А.** Изучение хлоридных комплексов висмута (III) в водных растворах и экстрактах на основе триоктиламина с использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния// Координац. химия. — 1975. — Т. 1, вып. 2. — С. 228—233.
132. **Фишер К., Вагнер Х., Багреев В. В.** ИК-спектроскопическое исследование бензольных экстрактов и растворов хлоридных висмутсодержащих солей три-*n*-октиламмония// Там же. — 1989. — Т. 15, вып. 5. — С. 619—622.
133. **Медков М. А., Смольков А. А., Давидович Р. Л.** Изучение экстракции висмута три-*n*-октиламином из сульфатохлоридных растворов с помощью УФ спектроскопии// Журн. неорганич. химии. — 1987. — Т. 32, вып. 12. — С. 3026—3029.
134. **Медков М. А., Смольков А. А., Давидович Р. Л.** Экстракция висмута три-*n*-октиламином из нитратохлоридных растворов// Там же. — 1985. — Т. 30, вып. 11. — С. 2884—2887.

135. Куанышева К. З., Пашков Г. Л. Экстракционные методы извлечения висмута// Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов: Тр. ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. Т. 51. — Алма-Ата, 1975. — С. 16—21.
136. Такежанов С. Т., Куанышева К. З., Кунаев А. М. и др. Исследование экстракции висмута триоктилбензиламмоний нитратом из азотнокислых растворов// Вести АН Каз. ССР. — 1973. — № 8. — С. 59—64.
137. Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Новикова С. С. Экстракция висмута аминами из азотнокислых растворов// Журн. неорган. химии. — 1972. — Т. 17, вып. 3. — С. 776—779.
138. А.с. 610876 СССР, С 22В 30/06. Способ переработки висмутсодержащего сырья/ Ф. Т. Бумажнов, И. А. Гулевитская, Г. В. Иллюниева и др. — № 2329794/22-02; Заявлено 27.02.76// Открытия. Изобретения. — 1978. — № 22. — С. 89.
139. Справочник по экстракции в 3-х т.: Т. 2/ Э. А. Межев. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. — М.: Атомиздат, 1977. — 304 с.
140. Mulik G. N., Kuchekar S. R., Chavan M. B. Solvent extraction of zinc (II), indium (III), thallium (III) and bismuth (III) with N-n-Octylaniline from hydrochloric acid media and their separation// Indian J. Chem. Sect. A. — Vol. 25A (II). — P. 1073—1074.
141. Pohlandt C. The extraction of noble-metals with n-octylaniline// Talanta. — 1979. — Vol. 26, N 3. — P. 199—206.
142. Sawada K., Kikuchi I., Sohara T. Mechanism of bismuth (III) extraction with nitrate in triocetyl-methylammonia// Anal. Sci. — 1995. — Vol. 11, N 5. — P. 711—713.
143. Медков М. А., Стеблевская Н. И., Смольков А. А. и др. Экстракция висмута диаминами из хлоридных растворов// Журн. неорган. химии. — 1997. — Т. 42, вып. 8. — С. 1405—1408.
144. Коган Б. И., Арзамасцев Ю. С., Панченко Т. А. Перспективы расширения областей применения экстракции, ионного обмена и сорбции в гидрометаллургических процессах, применяемых в оловянной промышленности// Развитие гидрометаллургических процессов и расширение областей применения экстракции, сорбции и ионного обмена в цветной металлургии. Ч. II. — М.: Цветметинформация (ЦИИН ЦМ), 1968. — С. 16—19.
145. Леонов Б. М., Кузин И. А., Таушканов Б. П. и др. Извлечение висмута из растворов хлоридов активированным углем СКТ// Научно-техн. конф. Секция радиохимии и сорбционной техники/ ЛТИ им. Ленсовета. — Л., 1969. — С. 26—27.
146. Киселева С. П., Шиврин Г. Н., Кротова В. И. Гидрометаллургическая переработка медно-висмутовых концентратов с получением солей висмута// Цветные металлы. — 1981. — № 6. — С. 19—21.
147. Шиврин Г. Н., Киселева С. П., Кротова В. И. О выборе ионита и элюента для сорбционной переработки растворов висмута// Там же. — 1981. — № 9. — С. 27—29.
148. Щербан К. Н., Пономарева Е. И., Загородняя А. Н. О сорбции висмута из сульфатно-хлоридных сред// Ионнообменные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов. — Алма-Ата: Наука, 1972. — С. 82—85.
149. Щербан К. Н., Пономарева Е. И., Загородняя А. Н., Огородников Ю. И. Исследование процесса десорбции висмута из анионита АВ-17Пх8. — (Деп. ВИНТИ, 7.11.1974. — № 244-74 Деп.)

150. Ласкорин Б. Н., Шиврин Т. Н., Киселева С. П. О влиянии концентрации соляной кислоты на сорбцию висмута анионитами// Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 253, № 1. — С. 150—152.
151. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. — М.; Л.: Химия, 1966. — 416 с.
152. Nelson F. A., Kraus K. A. Anion-exchange studies. XI Lead (II) and Bismuth (III) in chloride and nitrate solutions// J. Am. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76. — P. 5916—5920.
153. Галкин П. С., Матвеева Н. И., Долотова А. Н. Извлечение висмута из висмутсодержащего промпродукта с использованием сорбционного выщелачивания// Цветные металлы. — 1984. — № 6. — С. 21—24.

ГЛАВА 4

ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА

Соединения висмута широко используются в производстве радиокерамики, катализаторов, сцинтилляторов, магнито-, фото- и сверхпроводников, сенсоров, фармацевтических препаратов, пигментов, оптического стекла, ультрафосфатных волокон, акустооптических, лакокрасочных и других неорганических материалов. Основное требование к соединениям висмута для применения в указанных выше областях — содержание отдельных примесей, а по физико-химическим параметрам — удельная поверхность, насыпная плотность и др. [1]. В России выпускается порядка 40 наименований соединений висмута, основными производителями которых являются Уральский завод химических реактивов, Новосибирский завод редких металлов и Курский комбинат лекарственных средств. Наибольший объем в выпуске соединений висмута занимают оксид, нитрат и основной нитрат, сульфат, гидроксохромат, оксохлорид и цитрат. Оксид, нитрат и хлорид висмута производят квалификации “ос.ч”. Так, оксид висмута для монокристаллов лимитируется по 20 примесям, наибольшее содержание по которым не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ %. Фирмы Merck и НЕК (Германия), Metzui New Metals (Япония) производят оксид висмута с содержанием примесей на уровне 10^{-4} %, но при этом лимитируется меньшее их число.

В процессе производства соединений висмута основными трудностями являются:

- сложность получения продуктов необходимой чистоты при гидролизе нитратных и хлоридных растворов;

- необходимость прокаливания висмута нитрата основного до оксида при $690 \pm \pm 30$ °С, что приводит к спеканию продукта и обусловлено выделением в атмосферу токсичных оксидов азота;

- необходимость упаривания висмутосодержащего азотнокислого раствора при получении висмута нитрата, что связано с выделением паров азотной кислоты и усложняет процесс получения чистого по примесным металлам продукта.

Кроме того, следует отметить, что состав некоторых соединений висмута более сложен, чем это представлено в ранней литературе.

На основе изложенного выше в настоящей главе приведены данные по условиям синтеза соединений висмута, наиболее широко используемых в материаловедении, обобщены имеющиеся в литературе данные по их составу и структуре.

4.1. Оксиды висмута

Висмута оксид (Bi_2O_3) — типичный основной оксид, лимонно-желтого цвета при обычной температуре. При нагревании становится оранжевым, а при охлаждении приобретает первоначальный цвет. В природе встречается в виде минерала бисмита или висмутовой охры. Оксид висмута легко растворяется в разбавленных растворах минеральных кислот с образованием соответствующих солей, что широко используется в производстве его соединений. В растворах щелочей растворимость Bi_2O_3 очень низка. Растворимость оксида в растворах минеральных кислот и щелочей более подробно рассмотрена в главе 3. В расплавах щелочей Bi_2O_3 проявляет кислотные свойства и вступает в реакции с оксидами металлов, образуя двойные и более сложные оксидные соединения. Многие из данных соединений обнаруживают полезные физические свойства и используются в качестве сегнетоэлектрических, сцинтилляционных, акустооптических, сверхпроводящих и других материалов.

В работах Силлена [2—4] впервые на основании рентгенографических исследований было установлено наличие у висмута сесквиоксида четырех полиморфных модификаций: стабильных — моноклинной $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и гранецентрированной высокотемпературной $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а также метастабильных — тетрагональной $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и кубической объемно-центрированной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Последующие исследования полиморфизма Bi_2O_3 [5—12] находятся в согласии с данными, полученными Силленом.

На рис. 4.1 приведена взятая из [6] диаграмма, поясняющая взаимосвязь полиморфных модификаций Bi_2O_3 . Ординатой диаграммы является некая мера стабильности, например, свободная энергия образования или давление пара. Сплошными линиями обозначены стабильные фазы, штриховыми — метастабильные.

Из кривых ДТА нагревания и охлаждения Bi_2O_3 (рис. 4.2) видно, что при нагревании моноклинная модификация $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ превращается при 730°C в высокотемпературную δ -модификацию и при 825°C оксид висмута плавится. В случае охлаждения из расплава на термограмме отмечаются экзотермические эффекты при 824°C , обусловленные кристаллизацией фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При охлаждении до 650 и 540°C имеют место последовательные превращения δ -фазы в β - и α -фазу или при 640 и 540°C превращения $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$. При 640°C в некоторых случаях имеет место непосредственное превращение δ -фазы в

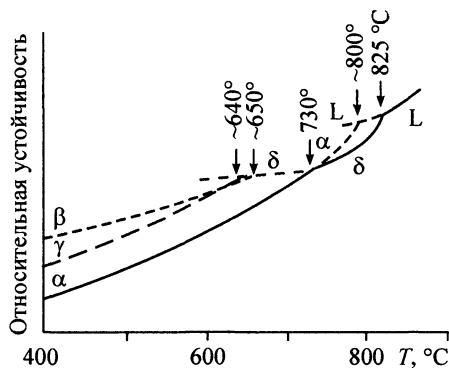


Рис. 4.1. Зависимость давления пара (свободной энергии образования) от температуры полиморфных превращений α -, β -, γ - и δ -модификаций висмута оксида [6].

L — расплав. Ост. поясн. см. в тексте.

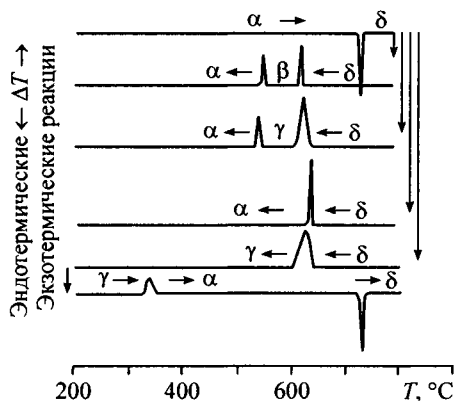


Рис. 4.2. ДТА-кривые нагрева и охлаждения (показаны стрелками) Bi_2O_3 в области солидуса [14].

Схема полиморфных превращений висмута оксида в зависимости от температуры приведена на рис. 4.3. Наличие у висмута оксида полиморфных форм с различной кристаллической структурой объясняет причины различий физико-химических свойств материалов на основе оксида висмута и несомненно окажется важным и в будущем при синтезе перспективных материалов на его основе.

Низкотемпературная $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии пр. гр. $P2_1/c$ [2—4, 12, 17]. Кристаллическая структура $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ впервые была исследована

α , минуя стадию образования метастабильных модификаций, и в редких случаях возможно превращение δ -фазы в γ с сохранением модификации $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ до обычной температуры [2—11]. По данным Каргина с соавторами [14—16], в случае нагревания метастабильной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от комнатной температуры при 340°C имеет место превращение γ -фазы в α .

В [8, 11] показано, что повышение парциального давления кислорода в среде чистого кислорода способствует образованию $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а его уменьшение в среде азота и углекислого газа увеличивает температурный интервал существования $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

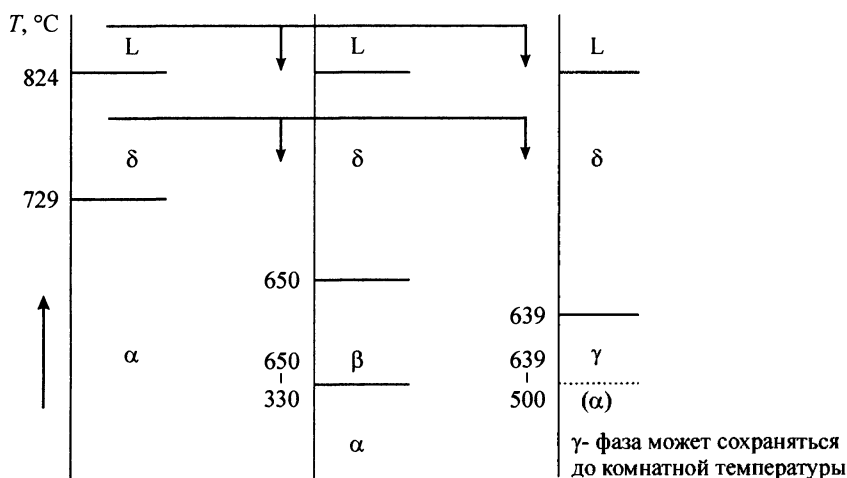


Рис. 4.3. Схема температурных областей существования стабильных и метастабильных фаз Bi_2O_3 [9].

Силленом [2—4]. Он определил в структуре позиции атомов висмута, а положения атомов кислорода были даны из пространственных соображений. В более поздних рентгеноструктурных исследованиях на монокристалле и порошках показано [8, 9], что структура α - Bi_2O_3 имеет слоистый характер и образована из слоев двух типов атомов висмута, расположенных параллельно плоскости (100), которые разделены слоями из атомов кислорода (рис. 4.4). Атомы висмута (1) и (2) образуют слои на уровнях $x \cong 0$ и $x \cong 0,5$, планарные в пределах $\pm 0,022$ и $\pm 0,013$ нм соответственно. Слои из атомов висмута разделены слоями атомов кислорода на уровнях $x \cong 0,25$ и $x \cong 0,75$, планарными в пределах 0,012 нм.

Координационный полиэдр атомов Bi (1) содержит пять атомов кислорода в вершинах искаженного октаэдра, шестая вершина которого занята неподеленной электронной парой Bi^{3+} . Наиболее короткая связь Bi—O (0,2133 нм) расположена в *транс*-положении к $6s^2$ -неподеленной паре, а остальные четыре расстояния равны 0,2210, 0,2218, 0,2546 и 0,2629 нм. Атомы Bi (2) окружены шестью атомами кислорода, лежащими в вершинах сильно искаженного октаэдра. Координационные полиэдры атомов висмута, объединяясь вершинами и ребрами, образуют трехмерную сетку с туннелями, минимальный диаметр которых составляет $\sim 0,25$ нм и в которые направлены неподеленные электронные пары ионов Bi^{3+} . Расстояния трех коротких связей Bi—O составляют 0,2130, 0,2201, 0,2283 нм и трех более длинных — 0,2422, 0,2559, 0,2787 нм.

Высокотемпературная модификация δ - Bi_2O_3 кристаллизуется в кубической сингонии (структурный тип CaF_2) при 729 °C из моноклинной модификации α - Bi_2O_3 [10], и она устойчива до температуры плавления оксида (825 °C). Гранецентрированная кубическая структура δ - Bi_2O_3 подтверждена высокотемпературными (при 774 °C) рентгенографическими исследованиями монокристалла [9], результатами нейтроннографических исследований порошка [8], и она относится к пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Данные исследования показали, что атомы висмута статистически размещаются в вершинах тетраэдра, расположенного асимметрично тетраэдру из атомов висмута с фактором занятости 3/16. Кислородная субъячейка δ - Bi_2O_3 сильно деформирована, атомы кислорода в структуре распределены статистически, занимая 75 % позиций, и разупорядоченность структуры определяет высокую ионную проводимость δ - Bi_2O_3 . Длины связей Bi—O в структуре δ - Bi_2O_3 равны 0,2317 нм ($\times 3$), 0,3098 нм и три коротких расстояния сравнимы со средним расстоянием Bi—O (0,2350 нм), найденным в структуре α - Bi_2O_3 . Согласно данным Силлена [2], кислородные вакансии в элементарной ячейке δ - Bi_2O_3 располагаются упорядоченно в направлении $\langle 111 \rangle$ (рис. 4.5).

Тетрагональная модификация β - Bi_2O_3 , как установлено в [11, 17, 18] на основании высокотемпературного рентгеновского анализа, представляет собой искаженную флюоритовую структуру с вакансиями в кислородной субъячейке, что согласуется с результатами исследования β - Bi_2O_3 на монокристалле. Позиционные параметры атомов для пр. гр. $P4_2/c$, определенные Харвигом в [12], соответствуют

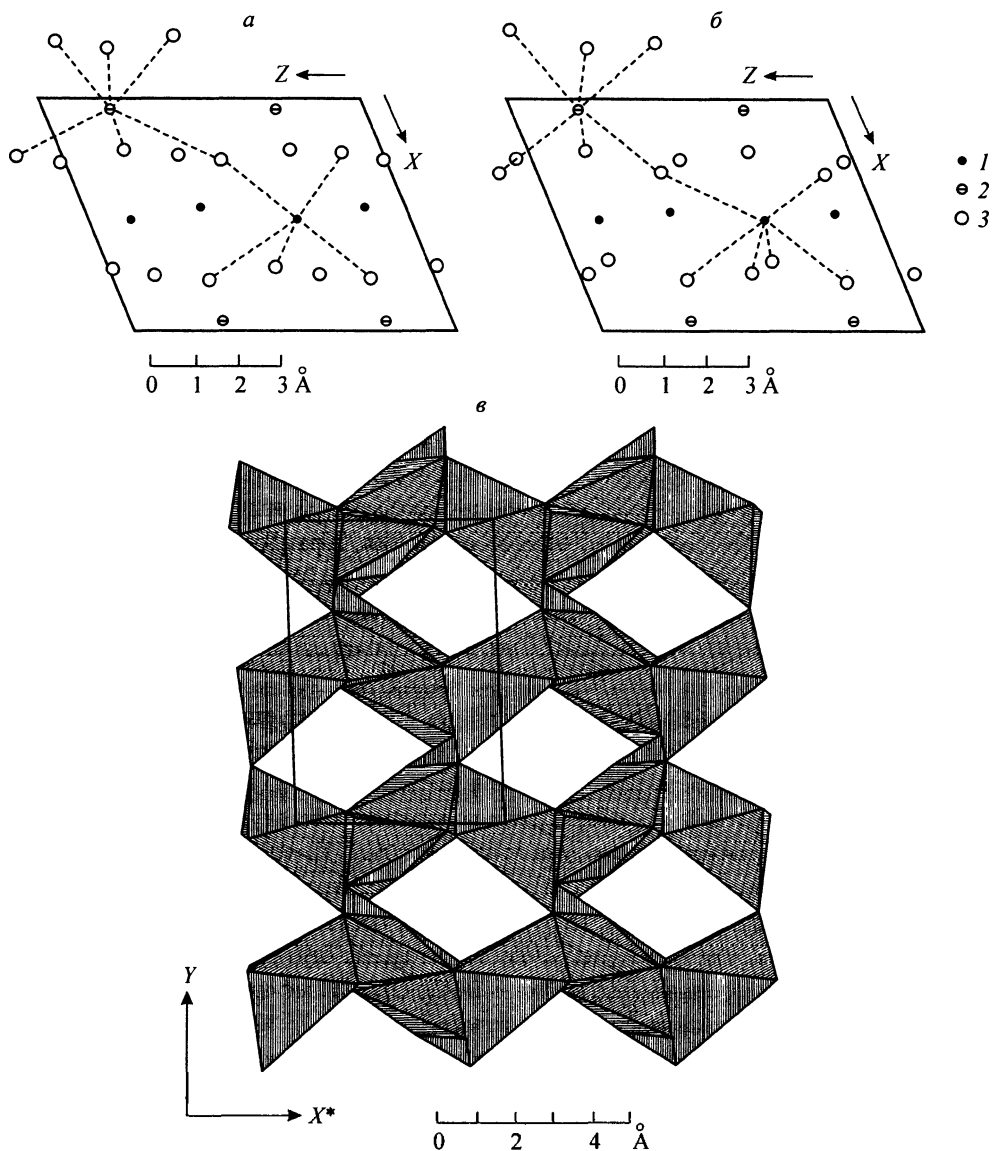


Рис. 4.4. Проекция элементарной ячейки $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на плоскость XZ :

a — по данным работы Малмроса; b — предложенная Силленом; $в$ — фрагмент сети полиэдров атомов висмута в структуре $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, в проекции вдоль оси Z [17]. 1 — Bi(1), 2 — Bi(2), 3 — O(1—3).

8Bi	(8e)	0,0208 (4)	0,2559 (5)	0,7363 (7)
8O (1)	(8e)	0,290 (7)	0,320 (9)	0,53 (1)
4O (2)	(4d)	0	0,5	0,15 (2).

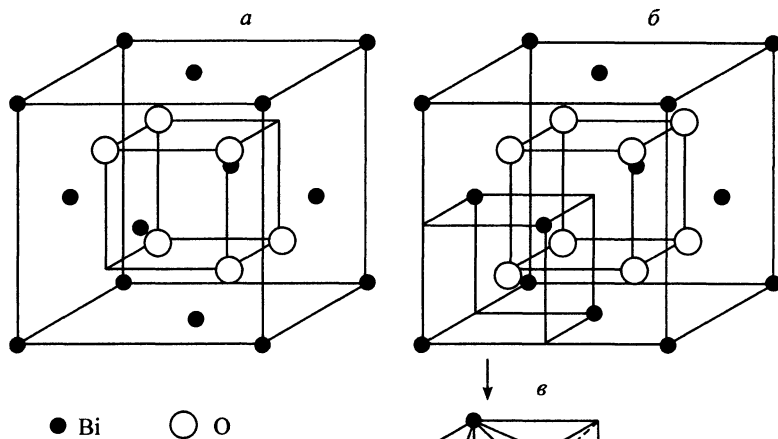
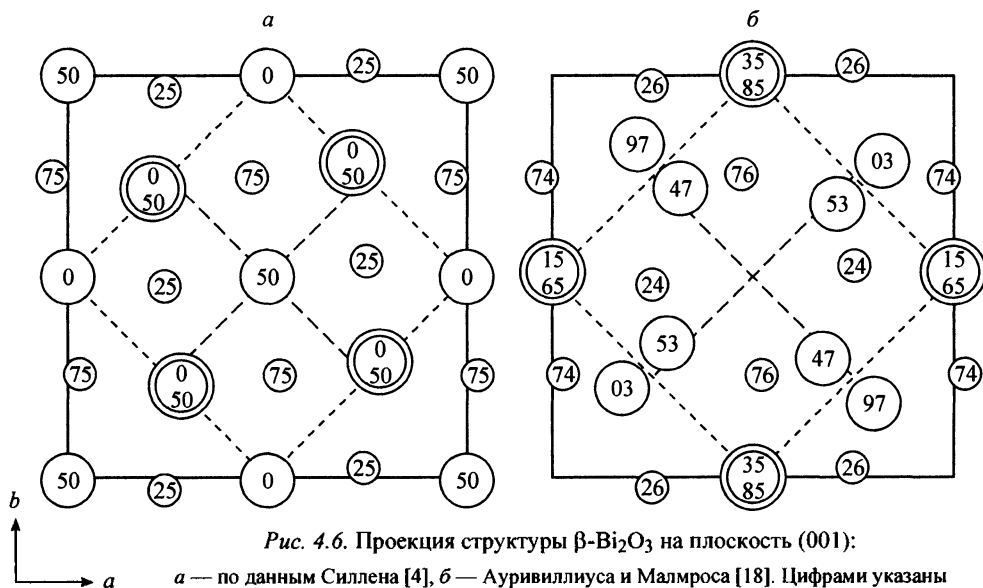


Рис. 4.5. Структурные модели флюоритоподобной ячейки для $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$:
a — модель Силлена [4], *б* — модель Гаттова [10], *в* — модель Виллеса со статистическим смещением атома кислорода из центра тетраэдра [12].

Сравнение проекций структуры $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на плоскость (001) по данным Ауривиллиуса, Малмроса [17] и Силлена [2], который относил данную модификацию к пр. гр. $P4b2$, приведено на рис. 4.6.



Считается, что β - Bi_2O_3 не может быть получена при комнатной температуре. Однако в ряде работ отмечено, что β -фазу можно получить при обычной температуре: при добавлении растворов солей висмута в щелочные растворы [17], а также при термическом разложении оксокарбоната, субсалицилата или галлата висмута. Так, например, по данным Левина и Рота [6], разложение оксокарбоната состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ при 400°C в течение 18 ч приводит к образованию тетрагональной модификации оксида висмута, которую в данном случае можно сохранить до комнатной температуры. Повышение температуры прокаливания до 490°C трансформирует образующуюся модификацию β - Bi_2O_3 в α - Bi_2O_3 , в то время как прокаливание оксокарбоната при температуре 775°C в течение 2 ч приводит к образованию только α - Bi_2O_3 . При термическом разложении субсалицилата и субгаллата висмута при температуре ниже 400°C имеет место образование тетрагональной модификации оксида висмута, стабильной до комнатной температуры. При более высоких температурах разложения образуется только модификация α - Bi_2O_3 [6]. В [19] приведены данные по синтезу метастабильного при обычных условиях β - Bi_2O_3 различными способами низкотемпературной обработки: разложением BiO_2 при $320\text{--}380^\circ\text{C}$; прокаливанием оксокарбоната состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$; окислением на воздухе мелкоизмельченного металлического висмута при $370\text{--}400^\circ\text{C}$; быстрым добавлением раствора нитрата висмута в кипящий раствор гидроксида натрия, взятого в избытке.

Метастабильная кубическая модификация γ - Bi_2O_3 , как уже отмечалось, образуется при охлаждении расплава или высокотемпературной модификации δ - Bi_2O_3 , предварительно выдержанной в кислороде [8, 15]. На основании рентгенографических и нейтронно-графических исследований γ - Bi_2O_3 , проводимых как при высокой [12], так и обычной [15] температуре, отмечается сходство структуры γ - Bi_2O_3 со структурой силленита.

Соединения, кристаллизующиеся в структуре силленита, состава $\text{Bi}_{24}\text{A}_2\text{O}_{40}$ ($\text{Bi}_{12}\text{AO}_{20}$), где $\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{P}, \text{Fe}, \text{Bi}$ и др., обладают пьезоэлектрическими, электрооптическими, фотопроводящими свойствами [21—24]. Высказываются предположения, что γ - Bi_2O_3 по ряду электрофизических свойств превосходит все другие соединения со структурой силленита. Практически все силлениты имеют объемно-центрированную кристаллическую элементарную ячейку с параметром $a = 1,01\text{--}1,027$ нм и относятся к кубической сингонии пр. гр. $I23$, в центре и в вершинах которой располагаются атомы A в тетраэдрическом кислородном окружении [6, 12, 23, 24]. Предельным в ряду силленитов является γ - Bi_2O_3 , которой приписывают формулу $\text{Bi}_{26}\text{O}_{39}$ [5] или $\text{Bi}_{26}\text{O}_{40}$ [4, 25, 26]. В последнем случае полагают, что роль ионов атомов A исполняют Bi^{3+} и Bi^{5+} с образованием $\text{Bi}_{24}\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_{40}$. Однако из работ Каргина с соавторами [14—16, 27] следует, что во всех фазах со структурой силленита висмут находится в степени окисления +3. По данным Шумба и Ритгнера [5], элементарная ячейка γ - Bi_2O_3 имеет формулу $\text{Bi}_{26}\text{O}_{39}$ с параметром $a = 1,0245$ нм, но изучить структуру γ - Bi_2O_3 методом высокотемпературной

нейтронной дифракции не удалось из-за сложности получения однофазного соединения [12].

Следует отметить, что свойства $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ исследованы недостаточно в связи с отсутствием воспроизводимых способов получения. В частности, открытым остается вопрос о его термической устойчивости при нагревании. Согласно данным [15], $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ превращается в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 345 °С, тогда как по данным [21, 28] $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ относительно устойчив до 620—640 °С.

Из литературных данных [6—8, 15] следует, что иногда удастся сохранить $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при охлаждении до комнатной температуры. При этом, по мнению авторов [8, 29, 30], на стабилизацию $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при обычной температуре влияет наличие примесей из тиглей и газовой среды, а также введение малых количеств примесных катионов.

Температуры и энтальпии фазовых превращений полиморфных форм Bi_2O_3 [9, 14] приведены в табл. 4.1, кристаллографические параметры их — в табл. 4.2 [9, 14, 31 — 36], а рентгенографические данные [37] — в табл. 4.3.

Свойства висмута оксида исследованы в основном для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Согласно справочной литературе, теплоемкость C_p^0 принимается равной 114 Дж/(моль·К), теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}^0$ — 578 кДж/моль, а энтропия в стандартном состоянии S_{298}^0 — 151,6 Дж/(моль·К). В результате исследования зависимости электропроводности от полиморфного состояния Bi_2O_3 Харвигом и Герардсом установлено [38], что проводимость β -, γ - и δ -фаз является преимущественно ионной и обусловлена подвижными ионами кислорода. Электропроводность $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в зависимости от парциального давления кислорода описывается уравнением $G = P^{0.25}(\text{O}_2)$. Последнее свидетельствует о электронном характере проводимости, и дырки являются основными носителями заряда. В области 650—730 °С в α -фазе имеет место смешанная ионно-электронная проводимость. На рис. 4.7 приведена обычная зависимость электропроводности висмута (III) оксида от температуры на образцах с платиновыми электродами для цикла нагревание—охлаждение. Из рисунка видно, что проводимость возрастает более чем на три порядка при переходе от α - к δ -модификации при 729 °С. При охлаждении на 80 или 90 °С кривая гистерезиса свидетельствует об образовании промежуточных β - или γ -фаз соответственно.

При синтезе оксида висмута можно выделить три основных подхода.

Первый из них связан с окислением металлического висмута кислородом воздуха при его прокаливании по реакции (4.1)



Указанный подход упоминается практически во всех известных монографиях по неорганической химии. Однако при этом не приводятся данные по количественному выходу и чистоте получаемого оксида, а они являются определяющими. Синтез висмута оксида из металла по реакции окисления его кислородом воздуха или в присут-

Таблица 4.1

Температуры и энтальпии фазовых превращений полиморфных форм Bi_2O_3 [9, 14]

Превращение	T , °C	ΔH , кДж/моль	Литература	Примечание
$\alpha \rightarrow \delta$	710–740	35,1	[10]	ДТА
	730	39,7	[6]	ДТА
	730		[27]	ДТА
	727	6,8	[29]	ДТА
	727	34,3	[30]	ДТА
	725		[7]	ДТА
	729		[8]	ДТА
	730	29,5	[8]	ДСК
$\delta \rightarrow L$	824		[10]	ДТА
	825	16,05	[6]	ДТА
	840		[27]	ДТА
	822		[30]	ДТА
	825	8,57	[7]	ДТА
	824	10,81	[8]	ДТА
$\delta \rightarrow \beta$	660–640	25,50	[10]	ДТА
	646		[6]	ДТА
	747–650		[27]	ДТА
	630		[29]	ДТА
	612	25,50	[30]	ДТА
	650		[8]	ДТА
	649	21,70	[8]	ДСК
	660–670		[6]	ДТА
$\beta \rightarrow \delta$	662		[8]	ДТА
	667	21,70	[8]	ДСК
$\beta \rightarrow \alpha$	640–630	8,7	[10]	ДТА
	543	8,7	[29]	ДТА
	536	8,7	[30]	ДТА
	620–605		[7]	ДТА
	652–634		[8]	ДТА
	576–497	7,24	[8]	ДСК
	640		[13]	ДТА
$\delta \rightarrow \alpha$	647		[9]	ДТА
	635		[7]	ДТА
$\delta \rightarrow \gamma$	639		[8]	ДТА
	643	21,1	[8]	ДСК
$\gamma \rightarrow \delta$	663	21,2	[8]	ДТА
	652		[8]	ДСК
$\gamma \rightarrow \alpha$	625		[6]	ДТА
	639–543	7,8	[8]	ДТА
	604–562	22,2 Дж/г	[8]	ДСК
	340		[13]	ДТА

Таблица 4.2

Кристаллографические характеристики полиморфных модификаций
 Bi_2O_3 [9, 12, 14, 35, 36]

Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм			β	Z	Плотность,		T, °C	Литература
	a	b	c			$\rho_{\text{расч}}$	$\rho_{\text{пикн}}$		
Моноклинная $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$									
$P2_1c$	0,584	0,816	0,749	112,93	4	9,39		25	[2-4]
$P2_1c$	0,58486	0,8166	0,75097	113,0	4	9,40	9,20	25	[16]
$P2_1c$	0,58496	0,81648	0,75101	112,977	4			25	[11]
$P2_1c$	0,583	0,814	0,748	112,53				25	[31]
$P2_1c$	0,5843	0,8160	0,7502	112,92	4			25	[8]
Тетрагональная $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$									
$P4b2$	1,095		0,563		16	9,167	9,195		[10]
$P42_1c$	0,7738		0,5731		4			643	[11]
$P42_1c$	0,7742		0,5631						[17]
	0,773		0,563					25	[6]
	1,093		0,563			9,18	9,04		[5]
Кубическая $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$									
$I23$	1,0268				13			25	[8]
$I23$	1,0334							640	[8]
$I23$	1,0268							25	[6]
$I23$	1,0245				13	9,30	9,22		[5]
$I23$	1,0264				13				[15]
Кубическая $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$									
$Fm3m$	0,5665				2	8,51	8,68	750	[9]
$Fm3m$	0,56595				2			774	[11]
$Fm3m$	0,5525								[32]
$Fm3m$	0,566							750	[6]
$Fm3m$	0,5644							756	[8]

ствии неорганических солей рассмотрен в главе 3. Следует отметить, что синтез по данному методу требует использования металла высокой чистоты. При этом получаемый оксид может быть загрязнен как материалом реактора, так и тонкодисперсным металлическим висмутом.

Второй и основной путь синтеза оксида висмута связан с термическим разложением его солей, которые получают в результате гидролитической переработки металлического висмута или висмутсодержащих продуктов. В монографиях Меллора [39], Бусева [40] и работе Паншута и Дюваля [41] сообщается об образовании Bi_2O_3 при термическом разложении основного карбоната ($>310^\circ\text{C}$), основного и среднего нитрата ($>650^\circ\text{C}$), висмуторганических солей (формиата, салицилата, тартрата, галлата и

Таблица 4.3

Рентгенографические данные полиморфных модификаций Bi_2O_3 [37]

Моноклинная $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (27–53)					
$d, \text{\AA}$	hkl	$d, \text{\AA}$	hkl	$d, \text{\AA}$	hkl
1	2	3	4	5	6
5,276	2	011	1,9088	10	140
4,498	4	111	1,8788	4	312
4,083	3	020	1,8721	5	104
3,622	9	102	1,8418		133
3,516	1	021	1,8248		114
3,456	23	002	1,8085	1	202
3,311	30	112	1,7944	<1	300
3,254	100	121	1,7785	1	142
3,183	24	012	1,7682	6	214
2,753	5	211	1,7587	7	033
2,710	31	122	1,7544	<1	313
2,694	36	202	1,7454	12	322
2,638	5	022	1,7262	7	233
2,559	13	212	1,6908	1	014
2,533	7	031	1,6739	10	241
2,498	6	102	1,6556	7	224
2,430	4	131	1,6442	5	323
2,392	11	113	1,6272	1	242
2,249	4	222	1,5944	5	304
2,218	1	013	1,5915	6	024
2,176	3	132	1,5816	5	143
2,155	3	213	1,5743	2	331
2,139	<1	032	1,5648	1	314
2,133	6	123	1,5425	4	134
2,042	1	040	1,5070	3	243
2,007	4	023	1,4993	2	333
1,9923	<1	231	1,4889	4	152
1,9598	1	223	1,4853	3	104
1,9306	2	302	1,4628	5	213
1,9149	6	232			
Тетрагональная $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (27–50)					
5,474	2	110	2,737	25	220
3,462	3	210	2,646	1	102
3,190	100	201	2,346	1	301
2,949	2	211	2,184	1	212
2,815	13	002	2,147	1	320

Продолжение табл. 4.3

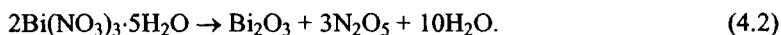
1	2	3	4	5	6
2,006	1	321	1,1306	1	631
1,9626	22	222	1,1264	1	414
1,9355	11	400	1,1226	3	622
1,8777	1	410	1,0814	2	205
1,7813	2	411	1,0633	1	603
1,6889	11	203	1,0546	2	641
1,6547	20	421	0,9831	1	633
1,6501	12	213	0,9813	1	444
1,5950	8	402	0,9466	1	811
1,5622	1	412	0,9441	2	614
1,5484	1	430	0,9350	1	652
1,4930	1	431	0,9319	2	643
1,4077	1	004	0,926	2	821
1,3686	2	440	0,9237	2	624
1,3568	1	432	0,9152	1	802
1,3275	1	413	0,9124	1	660
1,2728	6	610	0,9089	1	812
1,2577	3	601	0,9061	1	830
1,2519	3	224	0,8878	1	226
1,2415	1	611	0,8680	1	662
1,2309	3	442	0,8656	1	840
1,2241	2	620	0,8626	1	832
1,1822	1	541	0,8550	1	910
1,1598	1	612	0,8485	1	724
1,1385	2	404			
Кубическая δ - Bi_2O_3 (27–52)					
3,907	1	110	1,1278	7	422
3,190	100	111	1,0633	7	511
2,7620	38	200	0,9767	2	440
1,9534	38	220	0,9339	7	531
1,6659	34	311	0,9208	4	600
1,5949	8	222	0,8736	4	620
1,3812	4	400	0,8426	3	533
1,2675	10	331	0,8329	3	622
1,2354	8	420	0,7975	1	444
Кубическая γ - Bi_2O_3 (6–0312)					
4,20	10	211	1,70	40	442
3,74	10	–	1,65	60	532

Окончание табл. 4.3

1	2	3	4	5	6
3,60	20	220	1,62	40	620
3,22	100	310	1,57	10	541
3,04	10	–	1,54	10	622
2,94	70	222	1,50	60	631
2,73	80	321	1,47	10	444
2,54	10	400	1,44	20	543
2,41	20	411	1,41	10	640
2,27	20	420	1,38	20	552
2,17	30	332	1,36	10	642
2,14	10	–	1,29	20	651
2,10	10	–	1,27	10	800
2,08	10	422	1,25	10	
2,02	20	–	1,22	50	
2,00	30	431	1,20	50	
1,93	20	–	1,18	50	
1,86	20	521	1,15	20	
1,77	10	440	1,12	20	
1,74	90	433			

др.). Отмечается, что при термическом разложении висмуторганических солей имеет место образование промежуточных продуктов, например, металлического висмута, который при дальнейшем повышении температуры переходит в оксид. В этих работах технологические параметры процесса разложения соединений висмута не даются, а приводится лишь оценка их возможного использования в аналитической химии висмута. Отмечается также, что при термическом разложении сульфатов и фосфатов оксид висмута не образуется.

Промышленное производство оксида висмута связано в основном с термическим разложением азотнокислых солей при 700 °С. Это обусловлено возможностью эффективной очистки висмута от примесных металлов при переработке азотнокислых растворов. В монографии Брауэра [42] показана возможность синтеза оксида при медленном разложении (до 5°/мин) пентагидрата нитрата висмута до 700 °С по реакции

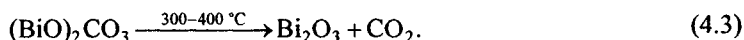


По данным Карякина и Ангелова [43], оксид висмута может быть получен при прокаливании основного нитрата до 400—500 °С в течение 3—4 ч. Левин и Рот [6, 7] считают, что для получения Bi_2O_3 процесс разложения нитрата и основного нитрата висмута при 450—500 °С должен составлять не менее 16 ч.

Следует отметить однако, что термический анализ основных нитратов висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3] \times (\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [44, 45] и $4\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times (\text{OH})_2\text{BiO}(\text{OH})$ [46] свидетельствует, что для получения оксида необходимо их прокалывание при температуре не менее 520°C . При термическом разложении основных нитратов на предпоследней стадии образуется соединение состава $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$, которое разлагается до оксида в области температур $515\text{--}630^\circ\text{C}$ [46]. Последнее согласуется с данными по термическому разложению оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [47], из которых следует, что последняя стадия разложения связана с выделением оксидов азота и начинается при температуре выше 510°C .

Что касается синтеза оксида висмута термическим разложением нитрата состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, то, как следует из данных [46], на предпоследней стадии разложения при температуре $400\text{--}450^\circ\text{C}$ образуется оксонитрат $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$, который при температуре 565°C превращается в оксид.

Термическое разложение азотнокислых солей висмута связано с выделением в атмосферу токсичных оксидов азота. С этой точки зрения более целесообразно получать оксид термическим разложением оксокарбоната висмута [6, 48]. Известно [40], что при добавлении кислых висмутсодержащих растворов к водным растворам карбонатов натрия или аммония образуется оксокарбонат висмута, который при нагревании до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ переходит в оксид по реакции



Необходимо отметить, что образование оксокарбоната висмута происходит при $\text{pH} > 7$. В этих условиях совместно с висмутом из раствора соосаждаются и основные примесные металлы (свинец, серебро, железо, медь и др.), что не позволяет получать оксокарбонат и соответственно оксид высокой чистоты без предварительной очистки исходных растворов. В процессе осаждения висмута в виде оксокарбоната, в зависимости от pH среды и концентрации карбонат-ионов, осадок может содержать в виде

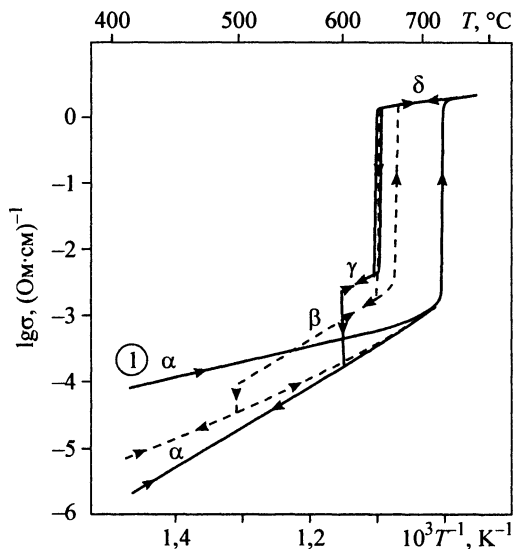


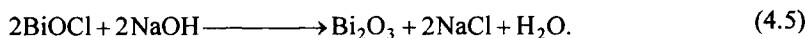
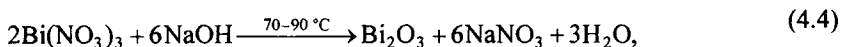
Рис. 4.7. Зависимость электропроводности оксида висмута (III) от температуры. Измерения, в которых появляется β -фаза, представлены прерывистой линией.

l — исходные измерения [38]. α , β , γ и δ — структурные модификации оксида висмута.

примеси оксогидрокарбонат состава $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [49, 50], который превращается в оксид при нагревании до более высоких температур (440—570 °C). Следовательно, наличие оксогидрокарбоната в продукте при получении оксида требует более высокой температуры прокаливания.

Термическое разложение висмутсодержащих солей карбоновых кислот (формиата, ацетата, тартрата, цитрата, салицилата и др.) позволяет получать оксид при относительно невысоких температурах прокаливания — от 270 до 400 °C [6, 40, 51, 52]. Показано, например, что Bi_2O_3 может быть получен взаимодействием мелко растертого металлического висмута с винной кислотой в водной среде при 50—60 °C с последующей термообработкой продукта при 320—300 °C в кислородсодержащей атмосфере [53]. В отличие от оксокарбоната термограммы висмуторганических солей более сложны и отражают многостадийность этого процесса. В [51, 52] отмечено, что при проведении термического разложения в вакууме или атмосфере инертного газа конечным продуктом реакции являются металлический висмут или кислороддефицитные оксиды (например, BiO), которые окисляются до Bi_2O_3 лишь при доступе воздуха. При прокаливании на воздухе висмуторганических солей в виде примеси образуется мелкодисперсный металлический висмут, который окисляется до Bi_2O_3 простым нагреванием при более высокой температуре [40, 51, 54]. Таким образом, естественно предположить, что оксид, получаемый термическим разложением висмуторганических солей при температуре 270—400 °C, в той или иной мере должен содержать в виде примеси металлический висмут. Это подтверждают наши исследования по синтезу оксида термическим разложением гидротартрата висмута [55], которые свидетельствуют, что окисление образующегося металла протекает в области температур 460—600 °C.

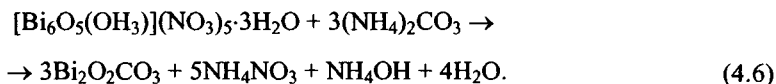
Можно выделить еще один подход к синтезу оксида, который основан на щелочной дегидратации различных соединений висмута. Показано, что оксид висмута может быть получен при обработке азотнокислых [56, 57], сернокислых [58] и хлоридсодержащих [59] солей висмута растворами гидроксида натрия, например, по одной из следующих реакций:



В [60] сообщается, что оксид висмута может быть получен добавкой избытка аммиака к раствору азотнокислого висмута. Показано также, что оксид висмута может быть получен и из оксохлорида последовательным кипячением с раствором карбоната и гидроксида щелочного металла и сушкой при 150 °C [61], а также обработкой расплавом смеси карбоната и гидроксида щелочного металла при 280—350 °C с последующей промывкой продукта водой и сушкой оксида [62]. Оксохлорид висмута предложено последовательно переводить в оксид через нитрат, фторид с растворени-

ем фторида висмута в этилендиаминтетрауксусной кислоте [63], а также термической обработкой BiOCl в присутствии водяного пара при $400\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ [64]. Проведенное нами сравнение способов получения оксида висмута из оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученного в результате осаждения висмута из азотно-кислых растворов в области pH 1,0—2,0, при его обработке как растворами гидроксида натрия, так и другими щелочными реагентами (аммиаком или карбонатом аммония) показало [65], что обработка оксогидроксонитрата висмута раствором гидроксида натрия при $85 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч при весовом отношении Ж : Т равном 4 : 1 (расход NaOH 150 % от стехиометрии) позволяет перевести его в оксид. Однако получаемый продукт частично содержит висмут в виде оксокарбоната, для перевода которого в оксид необходимо прокалывание продукта при $420 \pm 40\text{ }^\circ\text{C}$. В результате обработки оксогидроксонитрата висмута растворами аммиака с концентрацией 2 моль/л (250 % от стехиометрии) при $85 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч образуются оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором соотношение Bi к нитрат-ионам равно 3 : 1, и для перевода в оксид необходимо его прокалывание при температуре не ниже $520\text{ }^\circ\text{C}$. Повторная обработка оксогидроксонитрата растворами аммиака позволяет перевести его в оксид, но продукт, как и в случае обработки растворами гидроксида натрия, содержит в виде примеси оксокарбонат висмута.

В случае обработки исходного оксогидроксонитрата Bi растворами карбоната аммония при температуре $45 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, содержащими 150 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ от стехиометрии, удастся полностью перевести его в оксокарбонат состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ по реакции



Оксид висмута может быть получен из оксокарбоната как термическим его разложением при $420 \pm 40\text{ }^\circ\text{C}$ [65], так и в результате взаимодействия с раствором гидроксида натрия концентрацией не менее $5\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ [50]. Процесс щелочной дегидратации использован нами и для перевода в оксид оксохлорида, полученного в результате гидрометаллургической переработки медно-висмутовых концентратов [66].

Основными преимуществами метода щелочной дегидратации азотнокислых солей висмута по сравнению с используемым в промышленности методом термического разложения при $690 \pm 30\text{ }^\circ\text{C}$ являются устранение выделения в атмосферу токсичных оксидов азота и существенное снижение энергозатрат. Однако при этом необходима многократная промывка продукта водой для очистки от ионов щелочных металлов, а также не исключена возможность загрязнения оксида оксокарбонатом висмута.

Оксид висмута широко используется для синтеза висмутсодержащих слоистых соединений (титанатов, ниобатов, силикатов, германатов, ванадатов, ферритов,

молибдатов и др.). Данные соединения обладают сегнетоэлектрическими, сцинтилляционными, сверхпроводящими, каталитическими свойствами, что позволяет использовать их в материаловедении для многоцелевого применения [67, 68]. Для синтеза материалов высокого качества необходим оксид высокой чистоты и реакционной способности (с удельной поверхностью не менее $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$). Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что свойства и морфологические характеристики висмута оксида зависят от условий его синтеза. При этом отмечено [69], что с практической точки зрения наибольший интерес представляет термическое разложение основных нитрата и карбоната висмута. Показано также влияние температуры и времени прокаливания висмуторганических солей (цитрата, основных салицилата и галлата) на морфологию оксида [6, 52, 53, 70].

Синтез мелкокристаллического оксида висмута возможен путем добавления к азотнокислому раствору, содержащему монокарбоксильную кислоту, раствора гидроксида натрия с последующим прокаливанием осадка при 350°C [71]. Показана также возможность синтеза высокодисперсных оксидов металлов, в том числе и висмута, путем перевода солей металлов в целлюлозные комплексы при обработке трикарбоксилцеллюлозой с последующим термическим разложением солей [72]. Имеются сведения о синтезе кристаллического оксида висмута при гидролизе его алкоголята (10%-го раствора $\text{Bi}(\text{OEt})_3$) при $20\text{--}40^\circ\text{C}$ в среде этанола или бензола [73].

Высокодисперсный оксид с размером частиц $1\text{--}20 \text{ мкм}$ может быть синтезирован с использованием специального реактора, позволяющего получать пары висмута при нагревании до 800°C в атмосфере инертного газа с последующим их окислением кислородом воздуха при охлаждении до 250°C [74]. Вэнг [57] предлагает получать мелкодисперсный оксид с размером кристаллов $\sim 200 \text{ мш}$ растворением металлического висмута в азотной кислоте с последующей нейтрализацией полученного раствора при 95°C раствором гидроксида натрия. Однако в данном случае совместно с висмутом в осадок перейдет и основная масса примесных металлов. Вследствие этого необходимо предварительно отделить висмут от примесных металлов.

Приведенные в главе 2 данные по исследованию влияния природы щелочного реагента и температуры процесса на состав и чистоту продуктов гидролиза висмутсодержащих азотнокислых растворов позволили заключить, что требованиям чистоты конечного продукта отвечает осаждение Bi из данных растворов в области $\text{pH } 0,5\text{--}0,9$ и при температуре не менее 50°C в виде оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На стадии промывки водой имеет место его перекристаллизация с образованием соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в результате чего наряду с удалением адсорбированных при гидролизе примесных металлов удастся осуществлять также очистку от веществ, захваченных в объеме микрокристаллов в ходе кристаллизации. В табл. 4.4 приведены результаты синтеза оксида висмута квалификации “ос.ч” гидролитической переработкой металла (98,5 % Bi) путем добавления к раствору азотнокислого висмута карбоната аммония или воды с последующим

Таблица 4.4

Гидролитическая очистка металлического висмута, содержащего, %: 98,5 Bi, $6,2 \cdot 10^{-3}$ Fe, $1 \cdot 10^{-4}$ Cd, $1 \cdot 10^{-3}$ Co, $8 \cdot 10^{-4}$ Mn, $9 \cdot 10^{-3}$ Cu, $4 \cdot 10^{-4}$ As, $6 \cdot 10^{-2}$ Ag, $9 \cdot 10^{-1}$ Pb, $6 \cdot 10^{-4}$ Sn, $1 \cdot 10^{-3}$ Zn

Примесь	Массовая доля примесей в Bi_2O_3 , "ос.ч.", % не более				Массовая доля примесей в Bi_2O_3 после очистки гидролизом реагентами	
	ТУ 6-09-1853-77	ТУ 6-09-02-298-78	ТУ 6-09-20-1-80	Фирма НЕК, Германия	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	H_2O
Медь	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Кобальт	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Марганец	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Железо	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Никель	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Хром	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Титан	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$
Ванадий	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$
Свинец	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Цинк	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Барий	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Вольфрам	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Кальций	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Магний	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Натрий	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Молибден	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Кадмий	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Серебро	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Мышьяк	—	—	—	—	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Олово	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Алюминий	—	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—

термическим разложением продуктов гидролиза до оксида при 650 ± 30 °С. Из таблицы видно, что получаемый продукт в обоих случаях удовлетворяет требованиям, предъявляемым к оксиду квалификации "ос.ч", но в последнем случае имеет место более эффективная очистка висмута от примесных металлов с получением оксида, существенно превышающего эти требования по чистоте.

Как видно из табл. 4.5, термическое разложение оксогидроксонитрата висмута не позволяет получать оксид с высокой удельной поверхностью. В то же время оксид с требуемой удельной поверхностью может быть получен обработкой оксогидроксонитрата висмута растворами гидроксида натрия [47, 56] или с предварительным его

Таблица 4.5

Физико-химические свойства оксида висмута с различной химической и термической предысторией [55]

Исходное вещество	Условия обработки	Удельная поверх- ность по БЭТ, м ² /г	Доля частиц, %			Насыпная плотность, г/см ³
			Размер агрегатов, мкм			
			>35	35±10	<10	
Bi ₂ O ₃ “х.ч.”*	–	0,6	14,3	75,5	10,2	1,83
Bi ₂ O ₃ “х.ч.”*	Механическая активация	4,3	10,1	42,9	47,0	2,02
Bi ₂ O ₃ “ос.ч.”*	–	0,6	16,2	76,5	7,3	1,90
Bi ₂ O ₃ “ос.ч.”*	–	0,2	15,9	75,5	8,6	1,09
Bi ₂ O ₃ “ос.ч.”*	–	0,6	27,9	67,8	4,3	2,06
[Bi ₆ O ₅ (OH) ₃](NO ₃) ₅ ·3H ₂ O	Прокаливание					
»	520 °С	0,8	12,6	60,4	27,0	1,69
»	670 °С	0,6	18,9	62,4	18,7	2,00
»	770 °С	0,2	44,8	53,1	32,1	3,65
»	Раствор 2М NaOH	2,5	0,2	60,2	39,6	1,56
BiOCl	Раствор 2М NaOH	3,2	0,2	50,3	49,5	1,45
	Прокаливание					
Bi ₂ O ₂ CO ₃	520 °С	4,4	5,0	50,3	44,7	0,83
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	520 °С	0,6	22,6	62,7	14,7	2,24
CH ₃ COO(BiO)	400 °С	1,0	2,5	57,3	40,2	2,40
Bi(C ₄ H ₄ O ₆)C ₄ H ₅ O ₆ ·H ₂ O	400 °С	0,5	3,2	65,0	31,8	2,13
НОС ₆ H ₄ COO(BiO)	400 °С	0,7	1,6	59,2	39,2	1,83
Bi-содержащий раствор	Раствор 6М NaOH	6,4	0,1	25,2	74,7	0,96
Bi-содержащий раствор	Раствор 4М (NH ₄) ₂ CO ₃ , прокаливание 400 °С	8,6	0,1	18,7	81,2	0,69

* Промышленные образцы различных предприятий.

переводом в оксокарбонат на стадии обработки раствором карбоната аммония и термическим разложением продукта при 400 ± 20 °С [65].

Электронные микрофотографии оксида висмута, полученного термическим разложением оксогидроксонитрата, оксокарбоната и оксоацетата висмута, свидетельствуют, что оксид, получаемый в промышленности термическим разложением оксогидроксонитрата при 690 ± 30 °С, представляет собой агрегаты с размером ~ до 100 мкм (рис. 4.8, а), образованные за счет объединения более мелких частиц при спекании. В облике кристаллов оксида висмута, полученных термическим разложением оксокарбоната при 420 ± 20 °С (рис. 4.8, б) и термическим разложением оксогидроксонитрата, много общего. Это удлиненные, призматического вида образования размером в десятки и сотни микрометров, сохраняющие облик исходных кристаллов, подвергну-

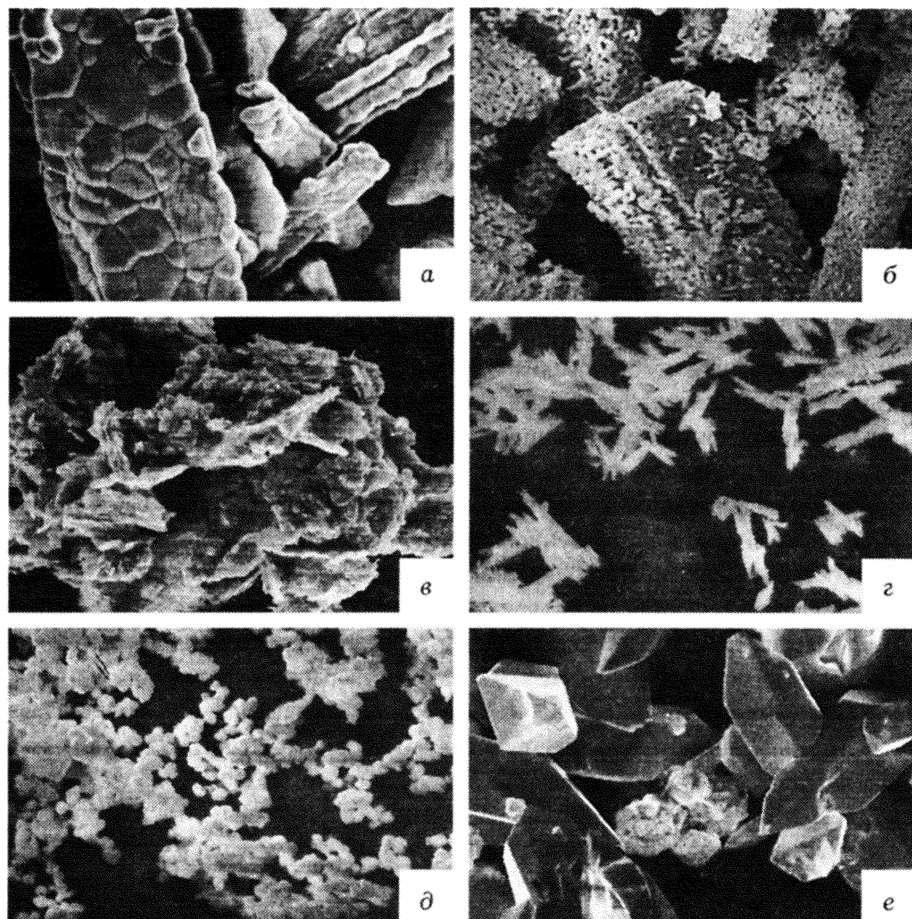


Рис. 4.8. Микрофотографии образцов оксида, полученных термическим разложением оксогидроксонитрата (а), оксокарбоната (б), ацетата (в) висмута, добавлением раствора азотнокислого Вi в раствор NaOH (г, е) и карбоната аммония (д) при температуре процесса 20 (г, д) и 60 °C (е).

тых термическому разложению. В том и другом случаях кристаллы продукта — это уже организованные сообщества малых оплавленных зерен. Однако при разложении оксогидроксонитрата висмута имеет место плотная упаковка малых зерен, имеющих размер в диаметре от 2 до 10 мкм, в то время как при разложении оксокарбоната возникает рыхлая, с большим количеством пор, упаковка оплавленных микрозерен размером 1 мкм и меньше.

Разложение висмуторганических солей протекает при более низких температурах (~400 °C) и сопровождается образованием оксида с более высокой дисперсно-

стью, представляющего собой агрегаты из игольчатых или чешуйчатых кристаллов с размером до ~ 50 мкм (рис. 4.8, *в*). Мелкокристаллический оксид в виде рыхлых конгломератов удлинённых плоскопризматических кристаллов с преобладающим размером в базисной плоскости ~ 10 мкм и толщиной $\sim 0,5$ мкм может быть получен при обработке оксогидроксонитрата Bi раствором гидроксида натрия. Он может быть получен также добавлением висмутсодержащего азотнокислого раствора в раствор гидроксида натрия или карбоната аммония при температуре процесса $25 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующим прокаливанием осадка при $420 \pm 20^\circ\text{C}$. В первом случае продукт представляет собой ориентированные сростки удлинённых призматических (почти игольчатых) кристаллов с размером единичного кристалла ~ 5 мкм (рис. 4.8, *з*), а во втором — сферолитовидные образования с размером сферолита ~ 1 мкм, состоящего из тонких чешуйчатых микрокристаллов (рис. 4.8, *д*). Из результатов дисперсионного анализа порошков оксида с различной предысторией (табл. 4.5) видно, что способ синтеза оказывает существенное влияние на морфологию продукта. При использовании на стадии гидролиза ультразвуковой обработки растворов при добавлении в раствор карбоната аммония разбавленного висмутсодержащего ($20\text{—}30$ г/л Bi) азотнокислого раствора может быть получен оксид с удельной поверхностью $10\text{—}12$ м²/г, который представляет собой тороиды диаметром $0,3\text{—}0,5$ мкм.

Морфология оксида существенно зависит и от температуры синтеза. Так, например, в случае добавления висмутсодержащего раствора в раствор едкого натра получаемый при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ оксид хорошо окристаллизован и представляет собой кристаллы призматического облика (близкого к игольчатому) с размером до ~ 80 мкм по оси Z и ~ 8 мкм в плоскости X, Y . При синтезе оксида висмута путем щелочной дегидратации оксогидроксонитрата висмута могут быть также учтены возможности регулирования реакционной способности оксида, если учесть, что промотирование оксида висмута натрием путем его пропитки водными растворами гидроксида натрия с последующим прокаливанием при 750°C приводит к значительному росту активности катализатора процесса окислительной димеризации метана [75].

В [76] исследована структура аморфного оксида Bi_2O_3 , получающегося при механической активации. Установлено, что принцип строения оксида висмута (плотная упаковка) сохраняется, но для аморфного состояния структура соответствует модели нерегулярной плотной упаковки. При нагревании метастабильный аморфный оксид висмута кристаллизуется при 280°C в $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Наряду с Bi_2O_3 , состав которого соответствует трехвалентному висмуту, известны также монооксид BiO и оксиды, соответствующие его высшим степеням окисления Bi_2O_4 и Bi_2O_5 . В результате электронографического исследования тонких плёнок системы $\text{Bi}\text{—O}$ установлено [77], что монооксид висмута имеет слегка ромбоэдрически искажённую структуру сфалерита с периодами ячейки $a = 0,388$ нм и $c = 0,971$ нм. Плотность BiO составляет $7,15\text{—}7,2$ г/см³, температуры плавления и кипения соответственно 1175 и 1920 К, а стандартные теплота его образования $\Delta H_{298}^0 =$

= 209,3 кДж/моль, теплота плавления –15,49 кДж/моль, теплота испарения 226,08 кДж/моль [60, 78]. Окисление BiO на воздухе в Bi_2O_3 начинается при 180 °С.

Монооксид висмута представляет собой порошок черного цвета и может быть получен путем восстановления висмута сесквиоксида при нагревании с хлоридом висмута, нагреванием Bi_2O_3 в токе водорода при 265 °С или действием на Bi_2O_3 оксидом углерода при 400 °С [60]. Он может быть получен также окислением на воздухе тонких пленок висмута при температуре 450—500 °С [77] или окислением висмута натрия в результате барботирования воздуха через суспензию Na_3Bi в растворе аммиака [79].

Тетраоксид висмута Bi_2O_4 представляет собой коричневый порошок плотностью 5,60 г/см³ с температурой плавления 578 К и стандартным изобарным потенциалом образования –456,36 кДж/моль [60, 78]. При растворении в серной кислоте тетраоксид висмута восстанавливается до низших степеней окисления, при нагревании в водороде до 265 °С переходит в BiO , а при нагревании в оксиде углерода до 245—250 °С или на воздухе до 300 °С переходит в Bi_2O_3 [80]. Тетраоксид висмута может быть получен окислением металлического висмута, BiO или Bi_2O_3 озоном или перманганатом калия, а также в результате сплавления Bi_2O_3 с избытком щелочи. Тетраоксид висмута с кубической решеткой типа флюорита образуется также при обработке аморфного $\text{Bi}_2\text{O}_{5-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кислородом в автоклаве при давлении 250 МПа и температуре 370 °С [19]. Рентгенографические данные образцов BiO_2 , Bi_2O_4 и $\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}$ приведены в табл. 4.6.

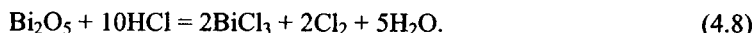
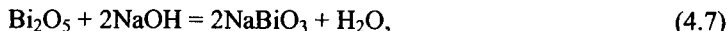
Пентаоксид висмута Bi_2O_5 представляет собой порошок коричневого или темно-коричневого цвета плотностью 5,10 г/см³ и температурой плавления 150 °С. При 215 °С он восстанавливается водородом до Bi_2O_4 , а при 255 °С — до Bi_2O_3 . Нагреванием на воздухе или в кислороде до 250 °С переводят его в Bi_2O_4 , а до 300 °С — в Bi_2O_3 [80]. Пентаоксид висмута растворяется в гидроксиде натрия с образованием висмутата натрия,

Таблица 4.6

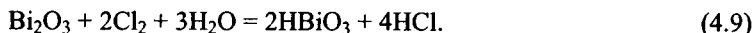
Рентгенографические данные BiO_2 , Bi_2O_4 и $\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}$ [19]

<i>hkl</i>	BiO_2			Bi_2O_4		$\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}$	
	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	$d_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	$I_{\text{эксп.}}, \%$	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	$I_{\text{эксп.}}, \%$	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	$I_{\text{эксп.}}, \%$
111	3,204	3,201	100	3,198	100	3,161	100
200	2,776	2,773	40	2,769	60	2,737	60
220	1,962	1,961	40	1,957	80	1,935	80
311	1,671	1,672	35	1,6701	60	1,6504	60
222	1,603	1,601	10	1,5991	20	1,5807	20
400	1,386	1,386	5	1,3847	10	1,3684	10
331	1,272	1,272	10	1,2708	30	1,2562	30
420	1,240	1,240	10	1,2376	20	1,2243	20
422	1,132	1,132	7	1,1298	30	1,1178	30

а в соляной кислоте — с образованием хлорида висмута и выделением хлора [60], по следующим реакциям:



Получают Bi_2O_5 окислением Bi_2O_3 хлором в нагретом почти до кипения растворе гидроксида натрия (плот. 1,37—1,38 г/см³) по реакции [81]:

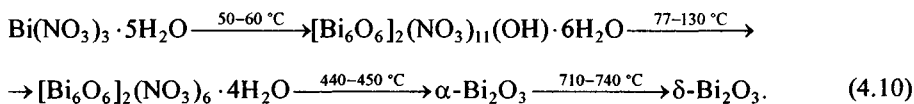


Полученная в результате реакции висмутовая кислота устойчива на воздухе, при 120 °С она теряет воду, переходя в пентаоксид Bi_2O_5 .

4.2. Нитраты висмута

Из нитратов висмута в литературе описаны средний нитрат состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и более двадцати основных нитратов.

Висмут азотнокислый пятиводный (молекулярная масса 485,071) представляет собой бесцветные триклинные кристаллы в форме призм, плотностью 2,800 г·см⁻³ (25 °С). При 75,5 °С нитрат висмута плавится в кристаллизационной воде с образованием основного нитрата, а при 150 °С полностью обезвоживается [43]. При медленном (5 град./мин) нагревании до 700 °С превращается в оксид [42]. Из термограммы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.9) видно, что процесс его термического разложения на воздухе сложен, связан с удалением воды и нитрат-ионов, образованием моноклинной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая при 730 °С переходит в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, и плавлением оксида (эндотермический эффект при 825 °С). Согласно данным Гаттова и Киела [82], процесс термического разложения пентагидрата нитрата висмута может быть представлен следующей схемой:



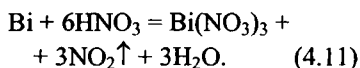
Однако, по данным Кодамы [46], при температуре 400—450 °С $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ разлагается до оксонитрата состава $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$, который переходит в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при температуре выше 565 °С.

Нитрат висмута растворим в сильных неорганических кислотах, в глицерине, ацетоне и ледяной уксусной кислоте. При обработке водой гидролизует с образованием основных нитратов висмута.

Висмут азотнокислый пятиводный находит широкое применение в химической промышленности при синтезе висмутмолибденовых и висмутсурьмяных катализаторов, используемых для селективного окисления углеводородов, а также в медицине при получении висмутсодержащих фармакопейных препаратов, в парфюмерии и лакокрасочной промышленности, при синтезе других соединений.

Синтез $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осуществляют обычно из металлического висмута при его растворении в азотной кислоте с последующим упариванием раствора до плотности $1,9 \text{ г/см}^3$ и охлаждением [42, 43].

Растворение металла в азотной кислоте протекает согласно уравнению



Основным недостатком данного способа синтеза является выделение в атмосферу токсичных оксидов азота как на стадии получения висмутсодержащего раствора, так и при его упаривании. На наш взгляд, с экологической точки зрения более целесообразно получать нитрат висмута безупрочным способом по реакции взаимодействия основного нитрата

висмута с концентрированными растворами азотной кислоты. Так, например, при обработке 100 г основного нитрата висмута 100 мл раствора азотной кислоты плотностью $1,35 \text{ г/см}^3$ выход висмута в кристаллы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ составляет $74,6 \%$, а при использовании кислоты с плотностью $1,40 \text{ г/см}^3$ выход возрастает до 90% .

Кристаллическая структура висмута азотнокислого пятиводного впервые была определена Херпином и Садэрсэнном [83] с использованием фотометода регистра-

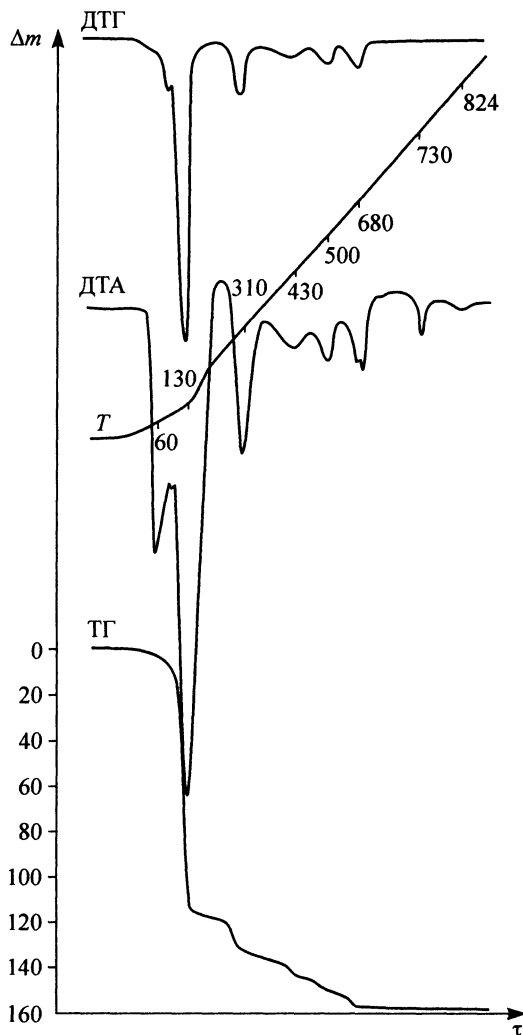


Рис. 4.9. Дериватограмма образца $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Масса образца 300 мг , Δm — потеря массы, мг , τ — время.

Таблица 4.7

Рентгенографические данные соединения состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [37]

$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1
13,6	10	3,42	25	2,344	10
10,4	5	3,21	20	2,321	15
8,26	100	3,13	20	2,292	5
7,83	10	3,11	15	2,258	20
7,03	70	3,04	20	2,237	15
6,28	20	3,02	20	2,206	10
6,05	80	2,97	20	2,196	15
5,68	60	2,89	30	2,153	25
5,48	65	2,83	20	2,106	10
5,21	40	2,772	20	2,089	15
5,12	30	2,755	30	2,065	20
4,75	25	2,690	15	2,030	20
4,57	25	2,675	20	2,020	10
4,52	45	2,607	35	1,987	15
4,27	25	2,550	20	1,972	15
4,13	55	2,521	5	1,947	10
4,06	40	2,475	20		
3,88	35	2,417	15		
3,65	30	2,398	10		
3,51	25	2,355	5		

ции рентгеновского излучения и повторно Лазарини [84] на автоматическом дифрактометре. Рентгенографические данные соединения $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 4.7. Согласно [84], кристаллическая структура $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образована из катионов висмута, нитрат-ионов и молекул воды. Проекция части структуры вдоль оси a с атомно-цифровым обозначением приведена на рис. 4.10. Каждый ион Bi^{3+} координирован бидентантно тремя ионами NO_3^- и четырьмя молекулами H_2O . Пятая молекула воды, некоординированная к атому Bi , удерживается в структуре слабой водородной связью с двумя другими молекулами H_2O . Ионы NO_3^- имеют почти плоское строение. Координационный полиэдр Bi неправильной формы: девять расстояний $\text{Bi}-\text{O}$ лежат в интервале 2,32—2,67 $\text{\AA}$, а десятое расстояние до атома кислорода асимметричной бидентантной NO_3^- -группы равно 2,99 $\text{\AA}$, и эта связь очень слабая.

Висмут азотнокислый основной находит широкое применение в медицине для приготовления препаратов викалин и викаир, которые используются при лечении желудочно-кишечных заболеваний. Его применяют также в процессах синтеза салицилата (бисантол), галлата (дерматол) и трибромфенолята (ксероформ) висмута, являю-

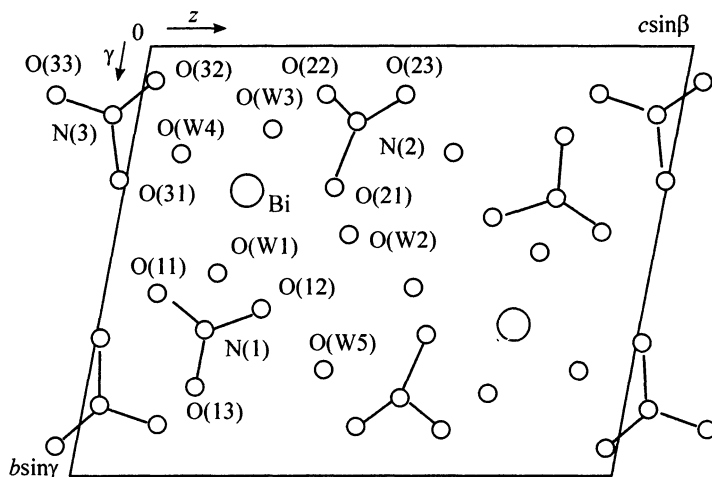


Рис. 4.10. Проекция структуры $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a .

щихся основными компонентами присыпок, мазей, паст при лечении кожных заболеваний. В промышленности процесс термического разложения висмута азотнокислого основного используется для синтеза оксида висмута реактивной чистоты [43]. В [85—88] отмечается, что основные нитраты висмута различных составов обладают заметными анионообменными свойствами, что делает их перспективными для использования в качестве сорбентов радиоактивных карбонат- и галогенид-ионов.

Получают основные нитраты висмута, как правило, путем гидролиза азотнокислых растворов нитрата висмута при разбавлении водой [40, 43, 89, 90] или при добавлении растворов щелочных реагентов (NaOH , NH_4OH , NH_4HCO_3 , NaHCO_3) [40, 43, 91], органических оснований (моноэтаноламин, пиридин) [40, 91—93], солей слабых органических кислот [40].

Как уже отмечалось, в литературе описано более двадцати основных нитратов висмута [89—103]. Однако существование большинства из них остается сомнительным. Многие основные нитраты обезвоживаются и распадаются при температурах $\sim 60^\circ\text{C}$. Кроме того, отсутствие современных экспериментальных методов (спектроскопия, дифракция и др.) и совершенных приборов не позволило авторам ранних работ с достаточной степенью точности установить, являются ли микрокристаллические продукты чистыми веществами или смесями. Ряд наиболее часто встречающихся их составов приведен в табл. 4.8.

В обзоре [94], посвященном исследованию твердых продуктов гидролиза нитрата висмута, Лазарини отмечает, что только восемь твердых продуктов можно считать чистыми веществами. Составы данных соединений исследованы методами химического анализа, рентгенографии, изучена их кристаллическая структура [95—103]. Молярное отношение висмута к нитрат-ионам в этих соединениях не превышает 2.

Таблица 4.8

Состав основных нитратов висмута

Отношение Bi : NO ₃	Состав продукта	Сингония	Формула, согласно структуре кристалла	Литература
1:2	Bi ₂ O ₃ ·2N ₂ O ₅ ·2H ₂ O	Моноклинная	[Bi ₆ (H ₂ O)(NO ₃)O ₄ (OH) ₄](NO ₃) ₅	[89]
1:1	3Bi ₂ O ₃ ·3N ₂ O ₅ ·2H ₂ O		[Bi ₆ (H ₂ O)(NO ₃)O ₄ (OH) ₄](NO ₃) ₅ ·H ₂ O	[94]
	5Bi ₂ O ₃ ·5N ₂ O ₅ ·9H ₂ O			[94]
	Bi ₂ O ₃ ·N ₂ O ₅ ·H ₂ O (2BiONO ₃ ·H ₂ O)		Bi ₆ O ₄ (OH) ₄ (NO ₃) ₆ ·H ₂ O	[89, 95, 96]
	Bi ₂ O ₃ ·N ₂ O ₅ ·2H ₂ O (BiONO ₃ ·H ₂ O)		[Bi ₆ O ₄ (OH) ₄](NO ₃) ₆ ·4H ₂ O	[97]
10:9	10Bi ₂ O ₃ ·9N ₂ O ₅ ·7H ₂ O	Моноклинная		[97, 98]
6:5	6Bi ₂ O ₃ ·5N ₂ O ₅ ·9H ₂ O			[89, 90, 97, 99]
				[100]
			[Bi ₆ O ₅ (OH) ₃](NO ₃) ₅ ·3H ₂ O	[89]
			[Bi ₆ O ₄ (OH) ₄](OH)(NO ₃) ₅ ·0,5H ₂ O	[89, 97, 101, 102]
5:4	5Bi ₂ O ₃ ·4N ₂ O ₅ ·8H ₂ O		[Bi ₆ O ₆ (OH)](NO ₃) ₅ ·2,5H ₂ O	[91]
4:3	4Bi ₂ O ₃ ·3N ₂ O ₅ ·5H ₂ O			[103]
3:2	3Bi ₂ O ₃ ·2N ₂ O ₅ ·4H ₂ O		[Bi ₆ O ₆ (OH) ₂](NO ₃) ₄ ·2H ₂ O	[94]
2:1	2Bi ₂ O ₃ ·N ₂ O ₅ ·H ₂ O (BiOOH·BiONO ₃)		(BiO) ₂ (NO ₃)(OH)	[94]
			[Bi ₆ O ₆ (OH) ₃](NO ₃) ₃ ·1,5H ₂ O	[94, 103]
			[Bi ₆ O ₆ (OH) ₃](NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	[89, 90, 94]
3:1			[Bi ₆ O ₇ (OH) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	[103]
5:1			Bi ₅ O ₇ NO ₃	[47, 104]
				[46]

Следует отметить, что в последнее время появились данные по взаимодействию основного нитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с растворами щелочных реагентов [47, 104] и по его термическому разложению [44—46, 105]. Они свидетельствуют о возможности синтеза основных нитратов висмута, в которых молярное отношение висмута к нитрат-ионам достигает значений, равных 5. Составы данных соединений также представлены в табл. 4.8.

Гипотезы о структурах основных нитратов висмута впервые были выдвинуты Гепнером и Ликерником [90, 106] в 1926 г. на основе координационной теории Вернера. В 1950 г. параметры элементарной ячейки для некоторых основных нитратов висмута были определены Озолем [95, 99, 101]. Однако эти результаты оказались не вполне удовлетворительными. Позднее Гаттов и Шотт [91], принимая во внимание данные Олина [107] о преобладающем существовании в растворах гидролизованного Bi(III) гексадерных поликатионов с общей формулой $\text{Bi}_6\text{O}_n(\text{OH})_{12-2n}^{6+}$, показали, что существует взаимосвязь между растворимыми поликатионами и твердыми продуктами гидролиза. При $\text{pH} \geq 1,6$ из висмутсодержащих азотнокислых растворов ими был выделен кристаллический осадок, которому на основании данных химического ана-

лиза и рентгенографических исследований приписан состав $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{OH}) \times (\text{NO}_3)_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Подробное исследование кристаллических структур продуктов гидролиза нитрата висмута проведено Лазарини [96, 100, 102].

Методы получения некоторых твердых основных нитратов висмута, имеющих важное значение в процессе гидролиза нитрата висмута (III), можно обобщить следующим образом. Первый продукт гидролиза в форме тонких перламутровых кристаллов получают прибавлением больших объемов воды к раствору $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в HNO_3 при значении pH ниже 1,0 [89, 90, 97, 99]. В более ранней литературе это соединение известно как $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [89] или $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [90, 99]. По данным рентгеноструктурного исследования, проведенного Лазарини, ему приписан состав $[\text{Bi}_6\text{O}_4 \times (\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [100]. Молекулярная масса равна 1830,00, плотность составляет $5,07 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Кристаллическая структура данного соединения образована из поликатионов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ типа клетки (рис. 4.11), анионов NO_3^- и молекул воды (рис. 4.12).

В поликатионе атомы висмута локализованы в вершинах почти правильного октаэдра, а атомы кислорода расположены над центрами октаэдрических граней. Четыре атома O гидроксогрупп [O(5), O(6), O(7) и O(8)] пирамидально связаны с соседними атомами Bi, расположенными на длинных расстояниях ($\text{Bi}-\text{O}$ 2,30—2,54 Å), в то время как оставшиеся четыре оксоатома [O(1), O(2), O(3) и O(4)] связаны более короткими расстояниями с тремя почти компланарными атомами висмута (2,11—2,30 Å). Четыре атома O каждого рода [от O(1) до O(4) и от O(5) до O(8)] расположены в вершинах слегка искаженного тетраэдра. Координационный полиэдр каждого атома висмута может быть представлен как искаженная тригональная бипирамида с неподеленной электронной парой в одной из экваториальных вершин. Связи

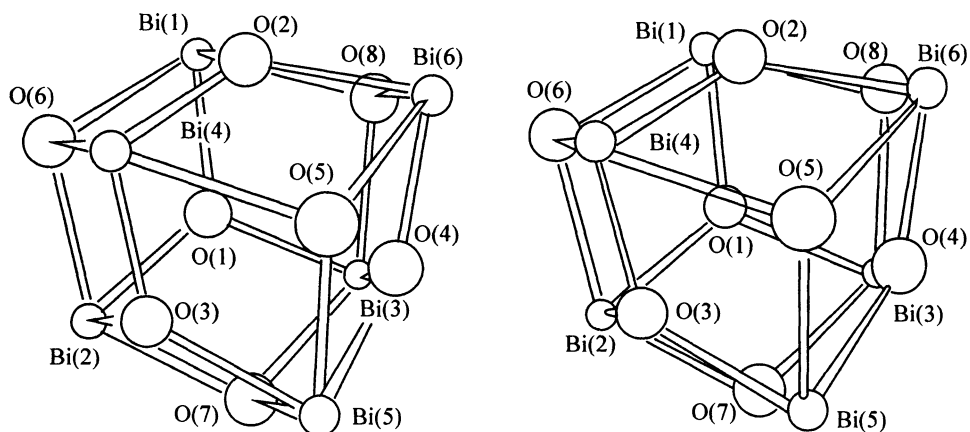


Рис. 4.11. Структура поликатиона $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, показанная в стереоскопическом виде [100].

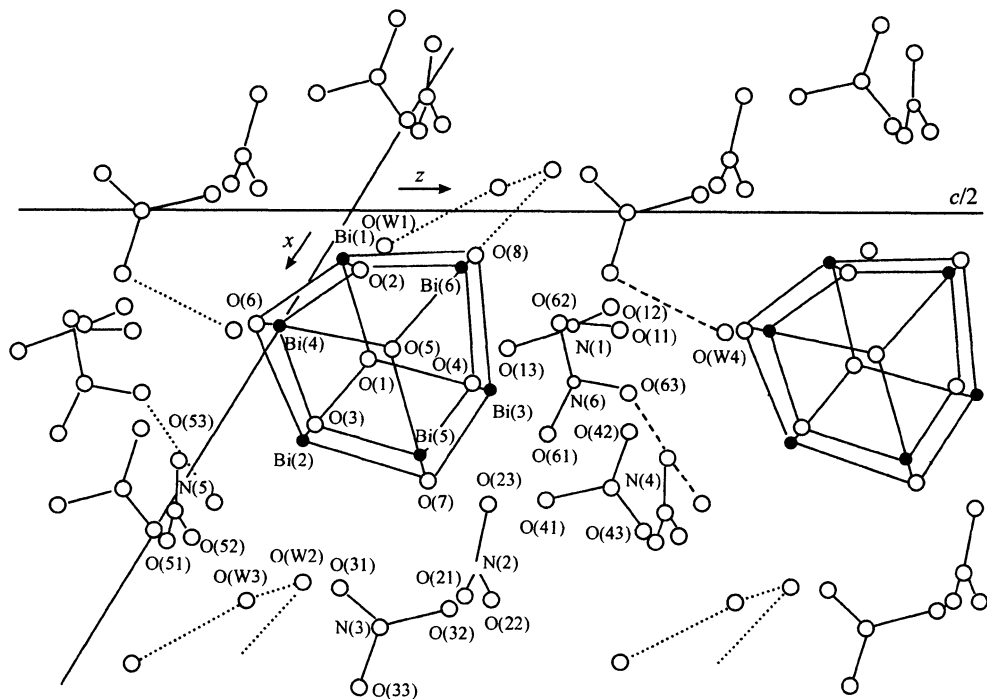


Рис. 4.12. Структура $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, показанная в проекции вдоль оси $b/2$ [100].

металл—металл в катионе отсутствуют, так как кратчайшее расстояние Bi—Bi, равное 3,608 Å, существенно больше, чем в металлическом Bi (3,111 и 3,481 Å).

Данное соединение состава I с содержанием, %: Bi — 68,66, NO_3^- — 19,89, H_2O — 4,0, может быть получено при обычной температуре ($22 \pm 5^\circ\text{C}$) разбавлением водой исходного азотнокислого раствора (380 г/л Bi, 110 г/л HNO_3) в соотношении 1 : 15 (pH ~0,7). Повышение температуры сужает область его существования, и при 60°C его можно получить при разбавлении висмутсодержащего раствора водой в соотношении 1 : 10 (pH ~0,5), а при температуре процесса 90°C висмут осаждается из раствора в виде смеси оксогидроксонитратов. Оксогидроксонитрат состава I может быть получен и при добавлении к висмутсодержащим азотнокислым растворам щелочных реагентов (растворов NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , NH_3) при обычной температуре процесса и $\text{pH} \leq 0,7$. При температуре процесса $\geq 60^\circ\text{C}$ висмут начинает осаждаться даже при pH 0,08 в виде смеси оксогидроксонитратов. Оксогидроксонитрат висмута состава I, полученный добавлением воды или щелочных реагентов к висмутсодержащему азотнокислому раствору при температуре процесса 22°C и pH раствора равном 0,7, представляет собой ориентированные сростки плоскопризматических кристаллов, объединенных в пакеты со слабыми контактами между базисны-

ми плоскостями. Преобладающий размер отдельных кристаллов-индивидов в базисной плоскости 10—20 мкм, а по толщине порядка 0,1—0,3 мкм (рис. 4.13, *а*). Кристаллы оксогидроксонитрата висмута состава I, полученные при температуре процесса 60 ± 3 °C, представляют собой крупные пакеты с преобладающим размером по толщине отдельных кристаллов-индивидов ~1 мкм (рис. 4.13, *б*).

Описаны кристаллические структуры двух моногидратов основных нитратов висмута, имеющих составы $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) [98] и $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4\text{O}_4 \times$

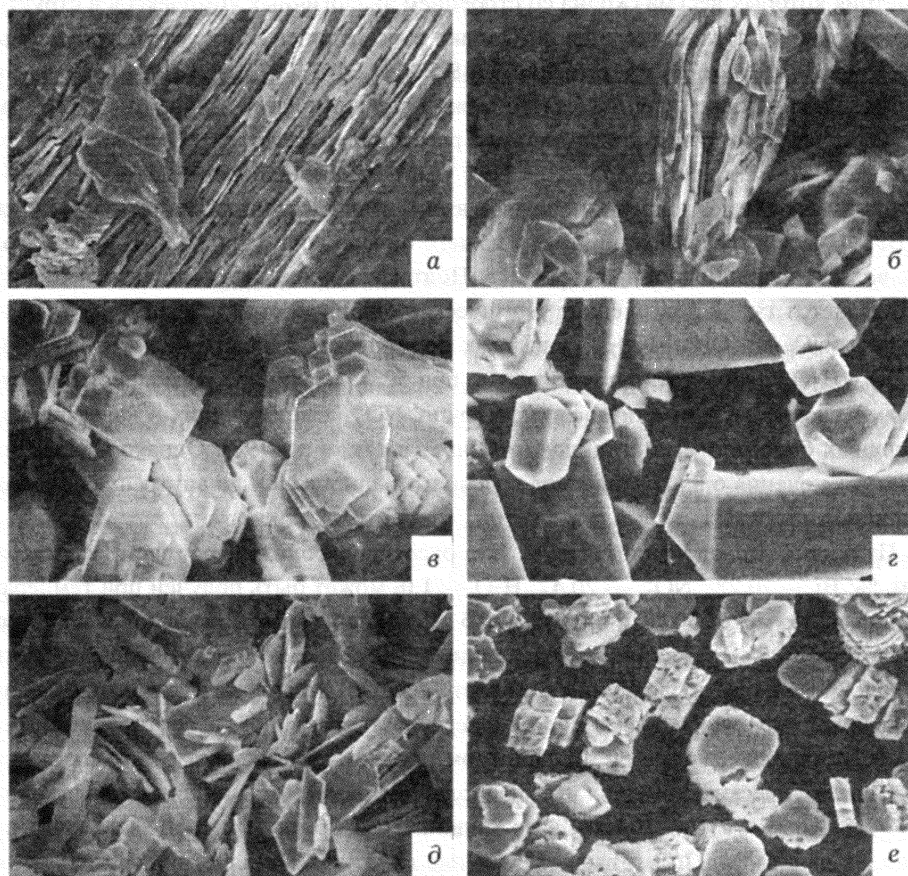


Рис. 4.13. Микрофотографии продуктов гидролиза висмутсодержащих азотнокислых растворов, полученных при следующих условиях:

а — pH 0,7, 20 °C; *б* — pH 0,15, 60 °C; *в* — pH 0,7, 60 °C; *г* — pH 0,7, 20 °C, 4 моль/л NH_4NO_3 ; *д* — после промывки продукта *а* водой, 20 °C; *е* — после промывки продукта *д* водой, 100 °C.

$\times(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_5$ (III) [96], которые получены при повышенной температуре. В ранней литературе данные соединения представляли как $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [89] или $2\text{BiONO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ [95,101]. Первое из них получено в результате обработки среднего нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05 М раствором азотной кислоты с последующей перекристаллизацией осадка при 100 °С, а второе — нагреванием суспензии соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 50 °С в течение нескольких дней. Перечисленные авторы приписывают этим соединениям различные структурные формулы, однако приведенные ими результаты рентгеноструктурных исследований практически идентичны.

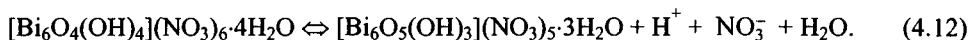
По мнению авторов [96, 98], моногидраты основного нитрата висмута (III) также включают в кристаллическую структуру гексаядерные поликатионы $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, геометрия которых весьма сходна со строением аналогичных комплексов в структуре рассмотренного выше тетрагидрата. Однако эти соединения имеют меньший объем элементарной ячейки (соответственно 2248,5 Å³ и 2443,7 Å³), что является следствием образования более прочных связей между поликатионами, анионами NO_3^- и молекулами H_2O . Анализируя межатомные расстояния, Лазарини установил, что расстояние от атома кислорода аниона NO_3^- и от атома кислорода молекулы H_2O до двух соседних атомов висмута попадают в интервал расстояний, найденных для связей $\text{Bi}-\text{OH}$ в этом соединении, исходя из чего он включил одну NO_3^- -группу и молекулу воды в координационную сферу Bi . Подтверждением этого, по его мнению [96, 108], является также повышенная термическая стабильность (до 120 °С) соединения $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5$, тогда как термическая дегидратация $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4] \times (\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ начинается приблизительно при 50 °С. Наличие взаимодействия между атомами висмута и атомами кислорода групп NO_3^- , выступающих в качестве асимметричных бидентантных лигандов, отмечается также и в [98]. Однако Сандвелл не делает заключения о вхождении молекул воды и аниона NO_3^- во внутреннюю координационную сферу.

Из наших исследований следует, что оксогидроксонитрат состава II с содержанием, %: Bi — 70,28; NO_3^- — 20,42; H_2O — 1,0, может быть получен при температуре процесса не менее 50 °С и низкой ($\leq 0,5$ М) концентрации нитрат-ионов в растворе в области pH 0,5—1,5 как при разбавлении висмутосодержащих азотнокислых растворов водой, так и при добавлении к ним растворов щелочных реагентов, например, при разбавлении исходного висмутосодержащего раствора водой в соотношении 1 : 20 (pH ~0,7) при температуре 60 °С. При этом продукт представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 10—30 мкм, а по толщине 10—20 мкм (рис. 4.13, в). Это соединение, на наш взгляд, имеет важное значение для гидрометаллургии висмута, так как на осаждении висмута из азотнокислых растворов в виде моногидрата оксогидроксонитрата и основана эффективная его очистка от примесных металлов.

Для получения оксогидроксонитрата состава III в виде индивидуального соединения необходима обычная (22 ± 5 °С) температура процесса и высокая (3—4 М)

концентрация нитрат-ионов в растворе. Оксогидроксонитрат данного состава с содержанием, %: Bi — 69,01; NO₃⁻ — 21,65; H₂O — 2,1, может быть получен, например, при обработке соединения состава I при pH 0,5—0,9 3 М раствором нитрата аммония в течение 4—6 ч. Он представляет собой крупные удлиненно призматические кристаллы (длиной до 100 мкм и более, а в поперечном сечении от 5 × 5 до 20 × 20 мкм), которые существуют как отдельные индивиды (рис. 4.13, з). Повышение температуры процесса приводит к образованию в виде примеси оксогидроксонитрата состава II. По нашим данным [97], соединение состава III содержит не одну, а две различного типа молекулы воды и имеет состав [Bi₆(H₂O)(NO₃)O₄(OH)₄] × (NO₃)₆ · H₂O.

При более высоких значениях pH в пределах 1,0—3,0 первичный продукт гидролиза нитрата висмута (III) [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆ · 4H₂O подвергается дальнейшему гидролитическому разложению с образованием основного нитрата состава [Bi₆O₅(OH)₃] × (NO₃)₅ · 3H₂O (IV) [102] по реакции



Молекулярная масса этого соединения 1748,97, а плотность 5,30 г·см⁻³. В ранней литературе ему приписывали формулу 6Bi₂O₃ · 5N₂O₅ · 9H₂O [89, 90]. Кристаллическая структура этого соединения состоит из нитрат-ионов, молекул воды и поликатионов, в которых две клеткоподобные группы [Bi₆O₅(OH)₃]⁵⁺ соединены через центр симметрии двумя мостиковыми атомами O (рис. 4.14). В группе [Bi₆O₅(OH)₃]⁵⁺ шесть атомов Bi локализованы в вершинах почти правильного октаэдра, а атомы O расположены над центрами октаэдрических граней (рис. 4.15). Три атома O гидроксогрупп [O(6), O(7) и O(8)] и мостиковый атом O [O(5)] связаны пирамидально с тремя соседними атомами Bi более длинными связями (Bi—O 2,22—2,55 Å), в то время как четыре оставшихся атома O [O(1), O(2), O(3) и O(4)] связаны почти компланарно с тремя соседними атомами Bi более короткими связями (Bi—O 2,1—2,23 Å). Четыре атома O каждого типа [от O(1) до O(4) и O(5) до O(8)] расположены в вершинах слегка искаженного тетраэдра. Кратчайшее расстояние между двумя атомами O в поликатионе O(1)—O(7) равно 2,60 Å. Геометрия групп [Bi₆O₅(OH)₃]⁵⁺ очень похожа на строение уже описанных выше гексаядерных поликатионов [Bi₆O₄(OH)₄]⁶⁺. Группы [Bi₆O₅(OH)₃]⁵⁺ связаны в пары посредством атомов Bi(6) одной группы и атомов O(5) другой группы (расстояние Bi(6)—O(5) 2,55 Å). Взаимодействия Bi—Bi в этом поликатионе также не наблюдается. Кратчайшее расстояние Bi(1)—Bi(6) (3,518 Å) длиннее, чем расстояние в металлическом Bi (3,111 и 3,481 Å). Расстояния и углы между пятью анионами NO₃ асимметричной элементарной ячейки составляют: N—O 1,16—1,29 Å, ONO 117—123°.

Оксогидроксонитрат состава (IV) с содержанием, %: Bi — 72,28; NO₃⁻ — 17,38; H₂O — 3,1, может быть получен при обычной температуре разбавлением исходного висмутсодержащего азотнокислого раствора в соотношении 1 : 40 (pH ~0,9) с после-

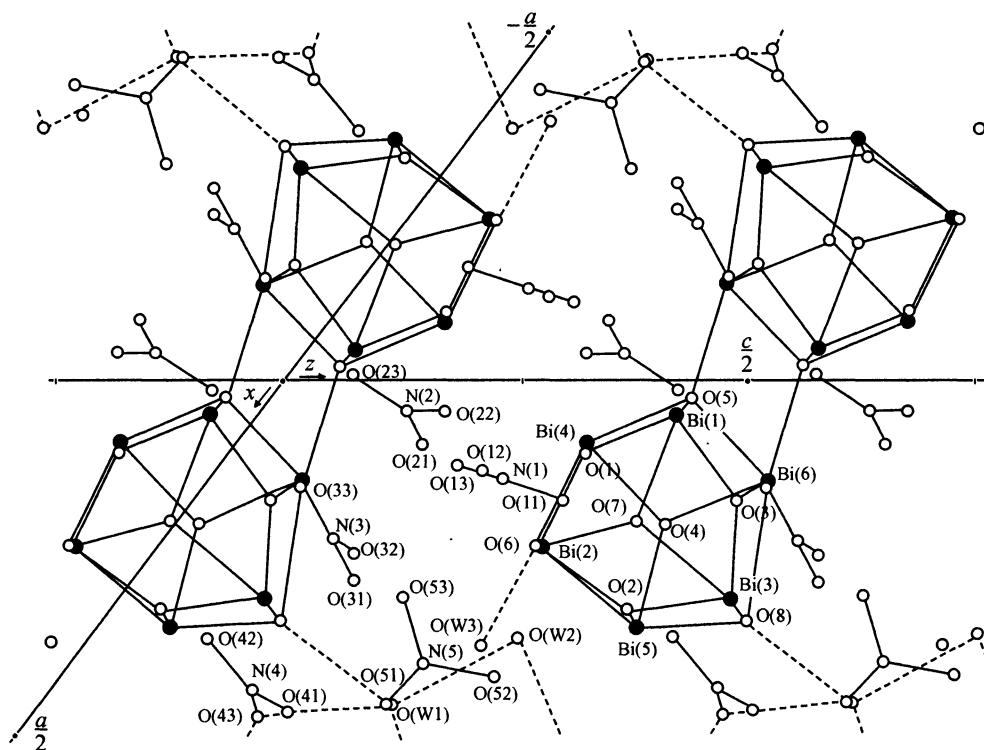


Рис. 4.14. Проекция структуры $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на ось b [102].

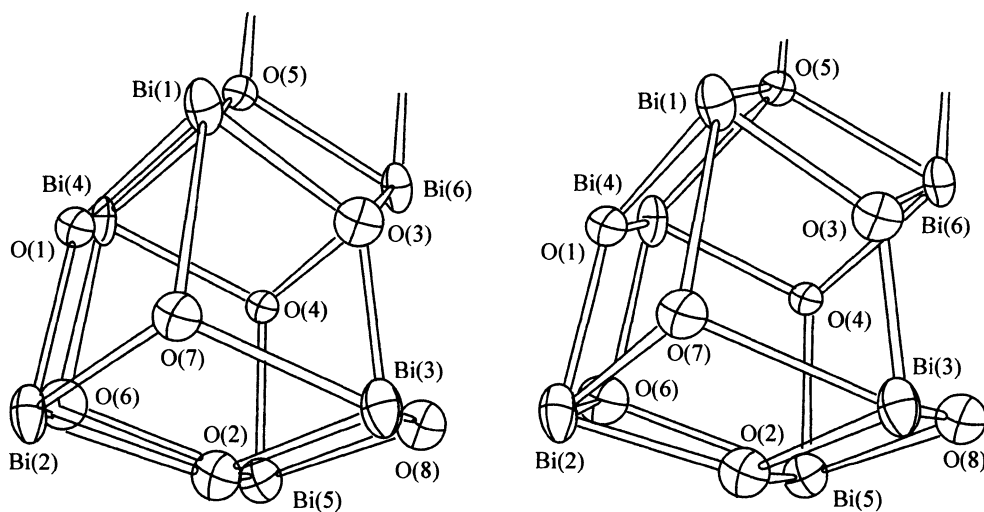


Рис. 4.15. Стереоскопический вид структуры поликатиона $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$ [102].

дующей промывкой осадка на фильтре дистиллированной водой. Указанное соединение может быть получено также при обработке оксогидроксонитратов составов I, II или III водой. Например, при 2—5-кратной обработке 100 г оксогидроксонитрата висмута 1 л дистиллированной воды при температуре процесса 15—70 °C и pH раствора 1,2—4 образуется оксогидроксонитрат состава IV. При повышении температуры процесса до 100 °C после 2-кратной обработки протекает дальнейший его гидролиз. Оксогидроксонитрат состава IV представляет собой удлиненно призматические хорошо ограненные кристаллы длиной от 5 до 50 мкм, в поперечном сечении от 1 × 1 до 5 × 5 мкм (рис. 4.13, д).

Соединение состава IV устойчиво в широкой области pH, температур, оно широко используется в медицине для получения висмут-содержащих лекарственных препаратов. Термическое разложение оксогидроксонитрата висмута состава IV при температуре $700 \pm \pm 30$ °C применяют в промышленности для получения оксида. Данные дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализа образцов оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \times 3\text{H}_2\text{O}$ на воздухе (рис. 4.16, а) свидетельствуют о протекании ряда последовательных эндотермических стадий. Уменьшение скорости нагревания образца от 10 до 1 град./мин и выполнение экспериментов в атмосфере гелия сопровождаются смещением всех эндопиков, кроме последних двух, в сторону меньших

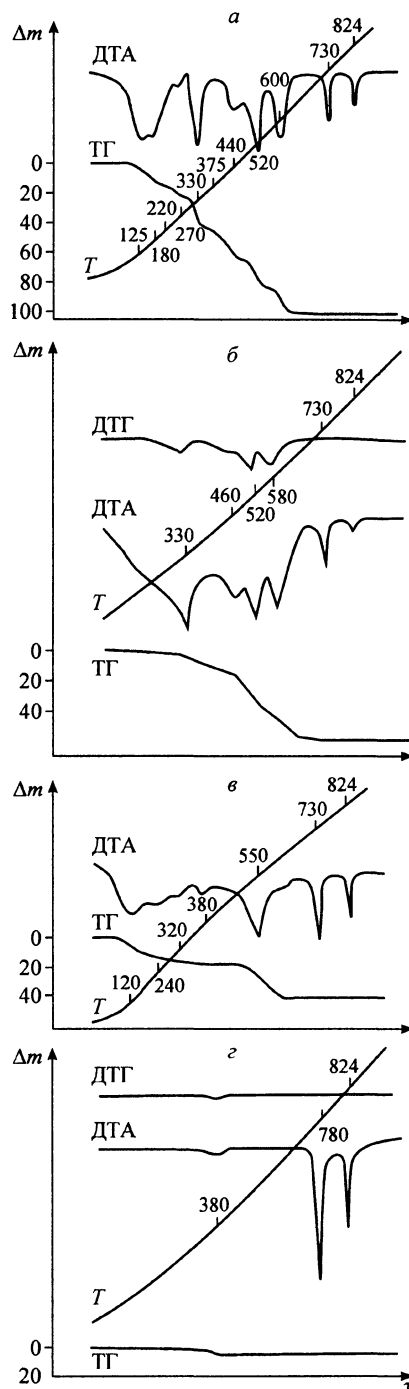


Рис. 4.16. Дериватограммы основных нитратов висмута состава: $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ (б), $\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в) и Bi_2O_3 (г).

Масса образца 500 мг.

температур. Последние две стадии превращения с максимумами эндопиков при 730 и 824 °С протекают без убыли массы. Нагревание образцов до температуры 120 °С сопровождается обратимыми изменениями вещества, поскольку после выдерживания таких образцов при нормальных условиях в течение суток дериватограмма принимает исходный вид. Однако при более высоких температурах в образцах происходят необратимые изменения, а после хранения в тех же условиях предшествующие температуре нагревания эндопики в термограммах отсутствуют.

Из результатов рентгенофазового анализа образцов оксогидроксонитрата висмута, подвергшихся термическому разложению [44, 105], следует, что по ходу термического разложения образца с самого начала наблюдаются изменения, свидетельствующие о перестройке структуры и углубляющейся аморфизации вещества. Она становится особенно значительной при достижении температуры 330 °С, когда количество рефлексов становится минимальным. При дальнейшем повышении температуры усиливается процесс кристаллизации, и на стадии с эндозффектом при 620 °С завершается образование фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Затем на стадии, характеризуемой эндозффектом при 730 °С, наблюдается известный переход кубической модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Последнему эндозффекту при 824 °С отвечает исчезновение дифракционной картины в связи с достижением температуры плавления оксида висмута [11].

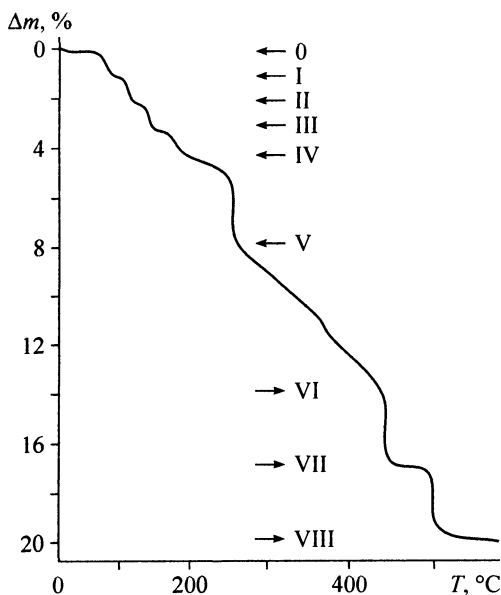


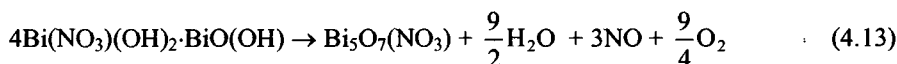
Рис. 4.17. Гравиграмма оксогидроксонитрата висмута в квазиравновесных условиях [44].

Параллельное использование процесса в квазиравновесных условиях позволяет исключить метастабильные промежуточные фазы, поскольку очень малая постоянная скорость разложения приводит к полному протеканию реакции в существенно более узком интервале температур в сравнении с линейным нагреванием [109]. Кривая убыли массы при разложении оксогидроксонитрата висмута в квазиравновесных условиях находится в хорошем согласии с данными линейного нагрева и позволяет выделить восемь стадий разложения (рис. 4.17). Процесс начинается с последовательного отрыва трех молекул воды из внешней сферы комплекса (I, II, III стадии). Это согласуется с указанием Лазарини [102] о том, что в решетке соединения присутствуют три типа молекул воды, связанных

одной, двумя и четырьмя водородными связями. Продолжение процесса связано с началом реакции дегидроксилирования, и на стадии IV отщепляется одна молекула воды из внутренней сферы комплекса. Величина убыли массы соответствует удалению четырех молекул воды на стадиях I—IV. Развитие процесса на стадии V характеризуется резкой убылью массы и сильным эндоэффектом, что приблизительно повторяется на стадиях VII и VIII.

Величины и близкий характер убыли масс позволяет отнести каждую из указанных стадий к распаду одного нитрат-иона. Стадия VI протекает своеобразно в отношении характера убыли массы, последняя приблизительно соответствует распаду двух нитрат-ионов. Стадия VIII завершается, по данным РФА, образованием фазы α - Bi_2O_3 .

Термический анализ оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \times 3\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о стадийном протекании реакции дегидратации, дегидроксилирования и разрушения нитрат-ионов, что может быть использовано для синтеза основных нитратов висмута с молярным отношением висмута к нитрат-ионам, существенно большим чем 1,2 : 1. Например, в работе Кодамы [46] показано, что термическое разложение основного нитрата висмута состава $4\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$ при температуре 450 °C в течение 4—6 ч протекает по уравнению



с образованием оксонитрата, молярное отношение висмута к нитрат-ионам в котором равно 5. Оксонитрат изоструктурен соединению $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$. Рентгенографические данные для соединения состава $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ приведены в табл. 4.9.

При многократной обработке оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5 \times (\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ водой при температуре порядка 100 °C образуется, как считают многие исследователи [89, 90, 94], конечный продукт гидролиза нитрата висмута (III). По данным Лазарини [94], он представляет собой соединение состава $(\text{BiO})_2(\text{NO}_3) \times (\text{OH})$, ранее известное как $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [89] или $\text{BiOOH} \cdot \text{BiONO}_3$ [90]. Частично обнаруженная в нем кристаллическая структура позволила автору [94] отнести $(\text{BiO})_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$ к большой группе тетрагональных и псевдотетрагональных соединений, включающей около 60 висмутсодержащих основных солей и двойных оксидов, среди них BiOCl [110], $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ [49] и др. Структуры всех этих соединений, включая $(\text{BiO})_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$, содержат бесконечно изогнутые слои $(\text{BiO}_{4/4}^+)_n$, в которых все атомы кислорода находятся в плоскости, а атомы висмута альтернативно по обеим сторонам плоскости. Каждый атом висмута имеет четыре соседних атома О, и каждый атом О тетраэдрически координирован четырьмя атомами Bi. Этот тип структуры является достаточно стабильным. Оксогидроксонитрат с содержанием, %: Bi — 77,56; NO_3^- — 11,57; H_2O — 2,2, может быть получен при двух—пятикратной обработке соединения состава (IV) водой при температуре 100 °C. Например, при

Таблица 4.9

Рентгенографические данные соединения состава $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ [46]

hkl	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$	$I_{\text{эксп}}, \%$
002	11,684	11,650	34
200	8,140	8,140	11
202	6,681	6,672	7
004	5,831	5,825	3
112	4,771	4,787	4
114	3,897	3,900	10
006		3,883	
314	3,229	3,228	100
116	3,116	3,122	7
008	2,913	2,912	57
020	2,764	2,774	13
316	2,741	2,744	11
208		2,742	
600	2,713	2,713	13
514	2,525	2,529	4
0010	2,327	2,331	3
318		2,329	
2010	2,239	2,240	3
606		2,224	
028	2,005	2,008	16
802		2,004	
608	1,986	1,985	14
0012	1,941	1,941	8
620		1,939	
1112	1,817	1,821	3
132		1,815	
3112	1,736	1,736	23
334	1,674	1,676	5
808	1,671	1,668	6
914	1,647	1,649	6
628	1,614	1,614	6
1002	1,611	1,612	5

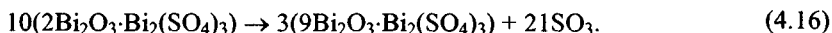
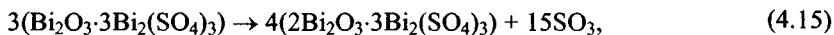
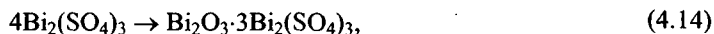
трехкратной обработке 250 г оксогидроксонитрата висмута состава IV 1,0 л дистиллированной воды при температуре 100 °С в течение 1 ч. Молярное отношение висмута к нитрат-ионам в этом соединении действительно равно 2, но, как видно из рис. 4.16, б, процесс его термического разложения протекает с удалением воды и последовательным удалением нитрат-ионов, что свидетельствуют о более сложном его

строении. Оксогидроксонитрат указанного состава представляет собой агрегаты размером 6—10 мкм, состоящие из плотно упакованных частиц неправильной формы с размером 1—2 мкм. Эти агрегаты имеют гладкую торцевую поверхность с формой, близкой к кубической, а боковые поверхности свидетельствуют, что такие агрегаты состоят, как правило, из двух слоев (см. рис. 4.13, е).

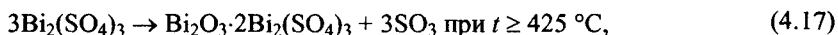
Соединение подобного состава с молярным отношением висмута к нитрат-ионам, равным 2, получено нами и при обработке основного нитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ водными растворами аммиака или гидроксида натрия в области pH 6,8—7,5, и оно представлено в виде $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_3$ [47, 104]. При дальнейшем увеличении pH в области 9,7—10,3 образуется основной нитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с молярным отношением висмута к нитрат-ионам, равным 3, при pH 10,5—11,5 образуется соединение состава $\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (отношение $\text{Bi} : \text{NO}_3^-$ равно 6), а при pH 12—14 наблюдается образование оксида висмута (III). Термограммы двух последних соединений приведены соответственно на рис. 4.16, в и г, которые подтверждают факт постепенного гидролиза оксогидроксонитрата висмута при взаимодействии с водными растворами аммиака или гидроксида натрия с образованием оксида.

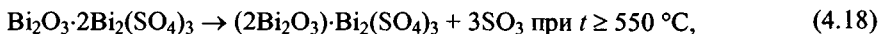
4.3. Сульфаты висмута

В результате исследования системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в [111] установлено образование четырех соединений. Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SO}_3$ в интервале до молярной доли $X_{\text{SO}_3} = 0,75$ приведена на рис. 4.18. Соединение состава $9\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ плавится конгруэнтно при 1279 К и образует эвтектику с Bi_2O_3 вблизи Bi_2O_3 . Соединение состава $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ разлагается при 1043 К на фазы с соотношением 9:1 и 2:1. В указанной системе образуются также соединения $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, которые распадаются при 840 и 1140 К с выделением SO_3 . Согласно данным [111], термическое разложение $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ происходит по схеме



Процесс термического разложения $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ исследован также в [112], и показано, что разложение этого соединения протекает ступенчато с последовательным образованием соединений состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и Bi_2O_3 , а соответствующие реакции представлены следующими уравнениями:





Из термогравиметрической записи непрерывного нагревания $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис. 4.19) видно, что на кривой ТГ присутствуют четыре эффекта, связанных с убылью массы: при 440—590, 590—660, 660—890 и выше 890 °С соответственно. Длительный нагрев при температуре выше 890 °С и отводе газообразных продуктов реакции приводит к полному разложению $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ с образованием, как предполагают авторы [112], оксида висмута (III).

Пиролиз $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ исследован Ауривиллиусом в [113, 114], и показана возможность образования соединений состава $\text{Bi}_{34,66}\text{O}_{36}(\text{SO}_4)_{16}$, $\text{Bi}_{28}\text{O}_{32}(\text{SO}_4)_{10}$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и Bi_2OSO_4 . Соединения состава $\text{Bi}_{34,66}\text{O}_{36}(\text{SO}_4)_{16}$, $Z = 1$ или $\text{Bi}_{26}\text{O}_{27}(\text{SO}_4)_{12}$, $Z = 4/3$ с моноклинной структурой построены из фрагментов типа Bi_2O_2 и изолированных тетраэдров SO_4 . Кристаллическая структура соединений состава $\text{Bi}_{14}\text{O}_{16}(\text{SO}_4)_5$ построена из изолированных блоков $\text{Bi}_{14}\text{O}_{16}^{10+}$ типа CaF_2 , бесконечных в направлении оси b , и изолированных тетраэдров SO_4 . В структуре $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ атомы висмута и серы располагаются рядами, параллельными плоскостям (201), (101) и (101). Атомы висмута занимают вершины ромбов с расстояниями Bi—Bi 3,495—3,839 Å, с углами 55 и 125° и плоскостями, параллельными плоскости (010). Внутри ромбов в их плоскости находятся два атома кислорода с расстояниями Bi—O 2,04—2,24 Å. Группы $\text{Bi}_4\text{O}_2^{8-}$ занимают узлы объемно-центрированной кубической решетки и в направлении оси u чередуются с тетраэдрами SO_4 (расстояние S—O 1,34—1,58 Å). Параллельно плоскости (201) в структуре проходят слои состава $[\text{Bi}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4]_n$, связанные между собой тетраэдрами SO_4 .

Кристаллографические характеристики данных соединений приведены в табл. 4.10, а рентгенографические данные — в табл. 4.11. При этом синтез их осуществляли из смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, предварительно полученной в результате длительного прокалывания $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в

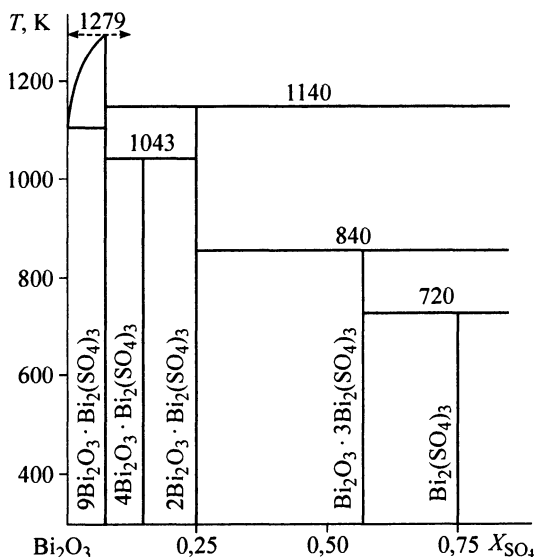


Рис. 4.18. Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 — SO_3 [111].

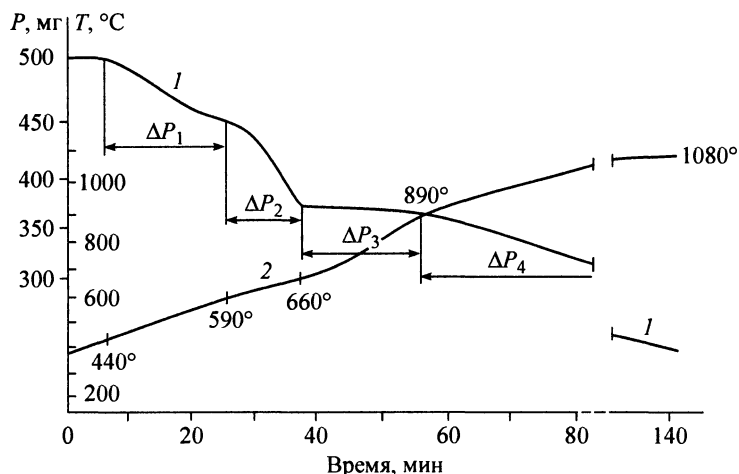


Рис. 4.19. Термогравиметрическая запись непрерывного нагревания $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

1 — ТГ-кривая; 2 — температурная кривая [112].

платиновой лодочке при 460°C [113, 114]. Соединение состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ получено прокаливанием $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ при 480°C в течение 48 ч, в случае прокаливании $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ на воздухе в области температур $580\text{—}740^\circ\text{C}$ имеет место образование соединения состава $\text{Bi}_{28}\text{O}_{32}(\text{SO}_4)_{10}$, а при пиролизе $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ при $560\text{—}720^\circ\text{C}$ синтезировано соединение состава $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. В свою очередь соединение состава $\text{Bi}_{34,66}\text{O}_{36}(\text{SO}_4)_{16}$ может быть получено в результате пиролиза $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в течение 20 ч при 620°C , а также из $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ в течение 20 ч при 760°C .

Таблица 4.10

Кристаллографические характеристики некоторых сульфатов висмута

Состав	M	Пространственная группа	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град.	<i>V</i> , Å ³	Р _{эсп}	Р _{выч}	<i>Z</i>	Литература
			Å					г/см ³			
Bi _{34,66} O ₃₆ (SO ₄) ₁₆	9358	<i>C2/c</i>	24,67	5,650	15,139	97,67	2091	7,18	7,43	1	[113]
Bi ₂₈ O ₃₂ (SO ₄) ₁₀	7324	<i>C2/m</i>	21,638	5,657	15,087	119,1	1614	7,52	7,54	1	[113]
Bi ₂ O ₂ SO ₄	546	<i>I2, Im</i> или <i>I2/m</i>	4,1026	4,2343	13,543	90,16	235,3	7,63	7,71	2	[113]
Bi ₂ O(SO ₄) ₂	626	<i>C2/c</i>	32,160	6,7606	22,612	119,55	4277	—	5,84	24	[114]
Bi ₂ O ₂ SO ₄ ·H ₂ O		<i>P2₁/c</i>	7,641	13,857	5,694	108,82	—	—	—	4	[115]
[Bi ₂ (H ₂ O) ₂ × ×(SO ₄) ₂ (OH) ₂]		<i>P2₁/n</i>	6,021	13,363	6,495	112,94	—	4,62	4,69	2	[116]
[Bi ₂ O(OH) ₂] ₂ SO ₄		<i>P2₁/c</i>	7,692	13,87	5,688	109,01	—	6,5	6,53	4	[117]
Bi ₂ O(OH) ₂ SO ₄		<i>P2₁/c</i>	7,700	13,839	5,686	109,11	572,5	6,515	—	4	[118]

Примечание. Сингония моноклиная.

Таблица 4.11

Рентгенографические данные для сульфатов висмута [37, 116]

$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (21—819)		$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (21—821)		$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (21—820)		$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (21—822)	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
4,71	7	4,81	9	3,49	3	3,54	2	3,77	1
4,30	10	4,31	10	3,16	9	3,39	3	3,63	3
3,79	1	3,96	5	3,02	10	3,20	10	3,45	4
3,16	9	3,39	2	2,98	4	3,07	10	3,28	2
2,63	8	3,16	9	2,81	5	2,95	1	3,16	7
2,56	1	2,84	3	2,51	2	2,88	5	3,03	1
2,45	1	2,63	6	2,38	4	2,79	3	2,89	7
2,36	6	2,34	1	2,27	3	2,51	5	2,73	6
2,29	3	2,27	1	2,20	1	2,46	3	2,52	2
2,15	9	2,05	2	2,04	8	2,21	3	2,40	3
2,13	2	1,967	2	1,989	1	2,07	7	2,28	3
2,04	3	1,875	2	1,933	5	1,967	1	2,19	8
1,984	5	1,786	1	1,895	3	1,875	2	1,98	10
1,855	4	1,682	3	1,815	3	1,820	4	1,94	2
1,805	8	1,621	3	1,733	1	1,750	3	1,89	1
1,741	1	1,586	2	1,675	4	1,680	3	1,85	1
1,693	7	1,537	3	1,599	6	1,620	2	1,82	2
1,632	9	1,375	1	1,490	3	1,580	8	1,78	1
1,596	5	1,295	1	1,460	3	1,479	1	1,73	4
1,537	4			1,420	2	1,411	1	1,72	5
1,493	1			1,348	1	1,343	2	1,62	1
1,479	1			1,311	1	1,308	1	1,561	4
1,459	2			1,303	1	1,303	2	1,551	3
1,439	2			1,281	1	1,260	2	1,506	1
1,419	1			1,256	1			1,450	1

Сульфат висмута состава $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ получают в результате растворения при нагревании его оксида в разбавленной (1 : 1) серной кислоте. Полученный раствор после отфильтровывания выпаривают до начала кристаллизации соли и охлаждают. Выпавшие бесцветные кристаллы сульфата висмута отфильтровывают и сушат при 60—70 °С [81]. Согласно [119], при выпаривании висмутсодержащего сернокислого раствора образуется кислый сульфат состава $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который может быть переведен в $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в результате его нагревания при 350 °С. В [111, 112] синтез $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ осуществляли растворением гранул металлического висмута или его оксида в азотной кислоте с последующей обработкой избытком H_2SO_4 . Полученный раствор упаривали до густых паров H_2SO_4 , а затем осадок прокаливали до постоянного веса при 380 °С. Сульфат висмута на воздухе устойчив.

Из данных работ по растворимости в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ (см. рис. 3.9) следует, что устойчивыми твердыми фазами являются соединения состава $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$, $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiH}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{BiH}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [120]. Гидролиз $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ исследован в [116], и показано, что в области pH 0—2,7 висмут осаждается в виде соединения состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, а с ростом pH раствора образуются соединения состава $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. Однако, по данным Граунара и Лазарини [117], образующийся в области pH < 1,1 первичный продукт гидролиза сульфата висмута (III) имеет состав $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, и при его выдержке в суспензии при pH 1,1 в течение нескольких часов он переходит в соединение состава $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ [118]. Минерал кантонит подобного состава недавно найден в штате Юта США [115].

Кристаллическая структура соединения состава $\text{BiOH}\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ была впервые исследована Ауривиллиусом [121] и позднее уточнена Граунаром и Лазарини [117]. Согласно последним, в данной структуре есть плоские ромбовидные группы $[\text{Bi}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ с расстояниями Bi—OH 2,20 и 2,28 Å. Координационное окружение атомов висмута составляет шесть атомов кислорода, а полиэдр представляет собой искаженный октаэдр с неподеленной электронной парой. Три атома кислорода принадлежат тетраэдрам SO_4 , два — группам (OH) и один молекуле H_2O . Расстояния S—O 1,43—1,50 Å, Bi—O 2,29, 2,58 и 2,69 Å, Bi—O (H_2O) 2,44 Å. Проекция структуры $[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]$ на ось c приведена на рис. 4.20.

Структурные исследования оксогидрокосульфата состава $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ проведены в [118, 121], и данные об архитектурных элементах структуры находятся в

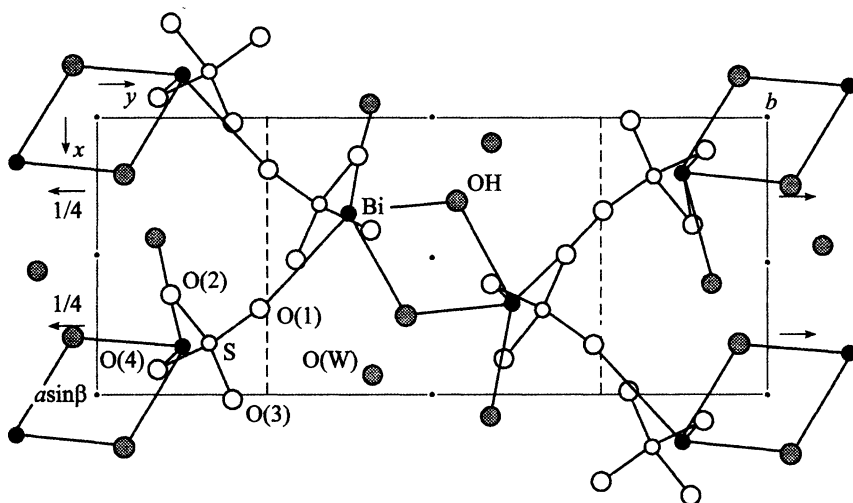


Рис. 4.20. Проекция структуры $[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]$ на ось c [117].

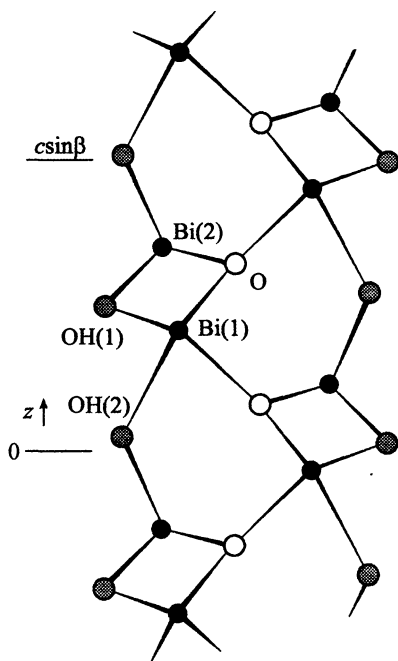
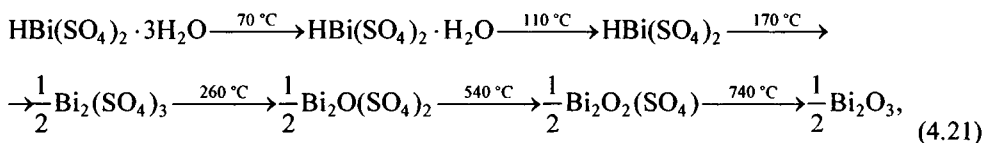


Рис. 4.21. Проекция поликатиона $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2]^{2+}$ на ось a [116].

хорошем согласии. Согласно [118], эта структура построена из анионов SO_4^{2-} и поликатионов $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2]^{2+}$, которые образуют двойные цепи в направлении оси c . Указанные цепи могут быть представлены как состоящие из двух отдельных цепей $[\text{Bi}(\text{OH})]_n^{2+}$, соединенных мостиковыми атомами кислорода. Цепочка состоит из основной ветви $\text{Bi}(1)\text{—OH}(1)\text{—Bi}(2)\text{—}(\text{OH})_2\ldots$ с дополнительной связью $\text{Bi}(1)\text{—O—Bi}(1)$. Трансляционные цепочки скреплены в трехмерный каркас тетраэдрами SO_4 (расстояния S—O 1,44—1,49 Å). Координационные полиэдры атомов висмута представляют собой искаженный октаэдр. Расстояния $\text{Bi}(1)\text{—OH}(1)$ 2,36 и 2,31 Å, $\text{Bi}(1)\text{—O}$ 2,30, 2,16, 2,54 и 2,64 Å, $\text{Bi}(2)\text{—O}$ 2,17; 2,79 и 2,74 Å, $\text{Bi}(2)\text{—OH}$ 2,17 и 2,16 Å. Поликатионы состава $[\text{Bi}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ являются продуктами дальнейшего гидролиза групп $[\text{Bi}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, и их проекция на ось a приведена на рис. 4.21.

В литературе описан синтез сульфатовисмутатов щелочных металлов состава $\text{NaBi} \times (\text{SO}_4)_2$, $\text{KBi}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_3\text{Bi}(\text{SO}_4)_3$ [122, 123]. Синтез $\text{NaBi}(\text{SO}_4)_2$ осуществляли путем растворения сульфата висмута в слабосернокислом ($\text{pH} \sim 0,7$) растворе, и к полученному насыщенному горячему раствору добавляли насыщенный раствор сульфата натрия. Выпавшие кристаллы отделяли фильтрацией, сушили и прокачивали при 350 °C [119]. Из диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ следует, что соединение $\text{NaBi}(\text{SO}_4)_2$ плавится инконгруэнтно при 680 °C, а эвтектика $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaBi}(\text{SO}_4)_2$ плавится при 640 °C. В [124] кислый сульфат висмута состава $\text{HBi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован в результате растворения оксокарбоната висмута в избытке горячей 60%-й серной кислоты ($d = 1,505 \text{ г/см}^3$) с последующим выдерживанием выпавших игольчатых кристаллов в маточном растворе в течение суток, их отфильтровыванием и промывкой этиловым спиртом. Как следует из данных термогравиметрии, термическое разложение $\text{HBi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ протекает по схеме



из которой видно, что процесс термического разложения $\text{HBi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ связан с образованием оксида висмута при 740°C . При этом могут быть синтезированы также как безводный кислый сульфат висмута (III), так и его моногидрат.

4.4. Перхлораты висмута

Из перхлоратных соединений висмута (III) в литературе описаны средний перхлорат состава $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ [125], его пентагидрат $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [126, 127], оксоперхлораты состава BiOClO_4 [125, 128] и $\text{BiOClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [126, 127], гидроксоперхлорат $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ [120], а также оксогидроксоперхлораты состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [129], $(\text{BiOH})_3\text{O}_2(\text{ClO}_4)_2$ [127], $(\text{BiO})_2\text{OHClO}_4$ и $\text{Bi}_2(\text{OH})_3\text{OClO}_4$ [130]. Ивановой с соавторами наряду с безводным перхлоратом синтезированы также комплексные перхлоратные соединения висмута (III) составов $\text{Cs}[\text{Bi}(\text{ClO}_4)_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Bi}(\text{ClO}_4)_5]$, $\text{Cs}_3[\text{Bi}(\text{ClO}_4)_6]$, $\text{Rb}[\text{Bi}(\text{ClO}_4)_4]$ и $\text{Rb}_2[\text{Bi}(\text{ClO}_4)_5]$ по реакции взаимодействия BiCl_3 или $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ с раствором MClO_4 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) в безводной хлорной кислоте.

Ими же безводный перхлорат висмута (III), содержащий, %: $\text{Bi} — 41,81$; $\text{ClO}_4 — 58,75$, получен добавлением к навеске BiCl_3 при -196°C безводной хлорной кислоты с последующим нагреванием реакционной смеси до 25°C . Безводный перхлорат висмута представляет собой белое кристаллическое гигроскопическое соединение, его растворимость в безводной хлорной кислоте, ацетонитриле, нитрометане при 25°C составляет соответственно 27,1, 8,0 и 1,8 г на 100 г растворителя. В условиях ДТА разложение $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ начинается при 220°C и протекает через стадию образования BiOClO_4 , который в свою очередь при температуре $350—370^\circ\text{C}$ также распадается экзотермически на Bi_2O_3 , Cl_2 и O_2 [125]. По данным [131], соединение состава $\text{BiOClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 160°C отдает воду, при 210°C переходит в BiOCl и при 270°C образуется соединение состава $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{Cl}_3$.

Безводный оксоперхлорат висмута (III), содержащий, %: $\text{Bi} — 63,01$; $\text{ClO}_4 — 30,40$, получен в результате растворения навески BiCl_3 при 25°C в 72%-й хлорной кислоте с последующим упариванием раствора до образования густой суспензии и выдержкой ее в вакууме при $110—150^\circ\text{C}$. Рентгенограммы безводных перхлората и оксоперхлората висмута приведены в табл. 4.12.

Как отмечалось в главе 2, оксид висмута (III) очень хорошо растворим в хлорной кислоте, и при его растворении в растворах HClO_4 с концентрацией 6 моль/л получают растворы, концентрация висмута в которых составляет 5,1 моль/л. При кристаллизации этих растворов на воздухе выделяется, как показано Сандвэллом [129], гептагидрат перхлората тетраоксотетрагидроксогексависмута (III) состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4 \times (\text{ClO}_4)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура этого соединения изучена методами рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и состоит, как было показано выше для основных нитратов висмута, из гексаядерных комплексов $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$, перхлорат-

Таблица 4.12

Межплоскостные расстояния в перхлоратных соединениях висмута (III)

Bi(ClO ₄) ₃ [125]		BiOClO ₄ [125]		Bi ₆ O ₄ (OH) ₄ (ClO ₄) ₆ ·7H ₂ O [129]				Bi ₆ O ₆ (OH) ₃ (ClO ₄) ₃ ·3H ₂ O			
<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}
5,4355	4	5,2808	4	12,152	0,43	3,218	1,35	9,025	10,0	2,592	1,0
4,4800	3	4,1479	3	9,284	4,45	3,173	0,94	8,605	1,9	2,522	0,5
4,2181	3	3,9821	3	8,693	3,84	3,165	1,51	7,512	0,5	2,494	0,7
3,6084	3	3,7279	3	8,189	10	3,143	0,62	7,083	0,5	2,442	1,3
3,4485	3	3,6100	5	7,633	3,27	3,095	1,19	4,439	0,4	2,394	0,4
3,2928	10	3,3865	3	6,346	0,59	3,064	1,22	4,258	0,4	2,367	0,6
3,2089	3	3,2503	3	4,506	0,42	3,043	1,54	3,738	0,6	2,309	0,4
1271	3	3,0889	5	4,485	0,61	2,928	0,63	3,647	1,9	2,148	0,6
2,8983	8	3,0455	3	4,395	0,54	2,925	0,50	3,553	2,2	2,131	0,5
2,7470	4	2,9225	9	4,347	0,58	2,915	0,72	3,479	1,6	2,117	0,7
2,7226	4	2,8319	3	4,005	1,22	2,914	0,58	3,414	0,8	2,000	0,5
2,6292	4	2,7888	10	3,867	0,82	2,898	0,68	3,278	2,2	1,917	0,4
2,5563	6	2,7177	4	3,805	1,18	2,858	0,79	3,220	2,7	1,824	0,4
2,4038	3	2,6488	6	3,653	0,73	2,766	0,50	3,186	2,0	1,774	1,0
2,3250	3	2,5311	3	3,609	0,74	2,753	0,59	3,153	1,5	1,739	0,4
2,2971	3	2,4188	3	3,535	0,77	2,677	0,53	3,070	1,2	1,715	0,8
2,2638	6	2,2013	3	3,371	1,04	2,622	1,08	2,921	0,6	1,669	0,4
2,2054	3	2,0690	3	3,353	0,72	2,602	0,52	2,859	0,5	1,652	0,4
2,1647	3			3,334	1,31	2,521	0,53	2,790	0,6	1,575	0,5
2,1257	4			3,310	1,25	2,500	0,64	2,714	1,5	1,534	0,5
2,0790	3			3,293	0,57	2,480	0,49	2,679	0,7		
1,8271	5			3,273	0,53			2,644	0,9		
				3,256	0,85			2,621	0,9		

ионов и молекул воды. Оксогидроксоперхлорат висмута кристаллизуется в орторомбической сингонии пр. гр. $P2_12_12_1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,084$, $b = 16,992$ и $c = 17,387$ Å, $V = 3274,5$ Å³, $M = 2108,72$, $Z = 4$, $D_{\text{эксп}} = 4,24$ и $D_{\text{выч}} = 4,277$ г/см³ [129].

В висмутовом комплексе шесть атомов висмута в вершинах слегка искаженного октаэдра связаны восемью μ_3 -атомами кислорода, расположенными над октаэдрическими гранями. Каждый тип атома кислорода (оксо- и гидроксо-) образует вокруг Bi-октаэдра искаженный тетраэдр, давая близкую к T_d симметрию комплекса. В комплексе расстояния Bi...Bi колеблются между 3,633—3,764 Å, расстояния Bi—O между 2,10—2,20 Å, а расстояния Bi—OH между 2,29—2,48 Å. Координация кислорода к висмуту в комплексе — тригональная бипирамида с атомами гидроксидного кислорода в аксиальных вершинах и оксо-атомами кислорода в двух экваториальных вершинах, третья вершина занята неподеленной $6s^2$ -электронной парой атома Bi. Каждый атом Bi связан также с четырьмя атомами кислорода молекул воды на более

длинных расстояниях (Bi-O 2,61—3,00 Å), в результате чего общее координационное число атома висмута равно восьми. Полиэдр атома Bi может быть описан как сильно искаженная двухшапочная тригональная призма или додекаэдр. Углы $\text{O}^{2-}\text{-Bi-O}^{2-}$ составляют 88—91,3°, $\text{HO}^-\text{-Bi-OH}^-$ 124,8—127,7°. В структуре комплексы объединены с перхлорат-ионами системой слабых водородных связей типа $\text{O-H}\cdots\text{O}(\text{ClO}_4)$.

При добавлении к висмутсодержащим хлорнокислым растворам (0,9 моль/л HClO_4 , 1100 г/л Bi) воды осадок основного перхлората Bi не образуется, а в случае добавления к указанным растворам водного раствора аммиака или гидроксида натрия при $\text{pH} > 1,2$ имеет место образование осадка основного перхлората висмута, и при $\text{pH} \geq 3$ степень осаждения висмута составляет более 99,9 %. Проведенное нами исследование продуктов осаждения висмута из хлорнокислых растворов методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии показало, что их состав не зависит от pH среды, концентрации перхлорат-ионов и температуры раствора. В исследованной области pH 1,2—5 имеет место образование только одного соединения с молярным соотношением перхлорат-ионов и висмута, равным 0,50 (содержание Bi — 71,38, ClO_4^- — 17,19 %). Рентгенограмма этого соединения также приведена в табл. 4.12, и ему приписан состав $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соединение подобного состава образуется и в процессе осаждения висмута из азотнокислых растворов в области pH 6,8—7,5 [103, 104].

Данные дифференциально-термического и термогравиметрического анализа образцов оксогидроксоперхлората висмута свидетельствуют (рис. 4.22), что процесс начинается с отщепления трех молекул воды, протекающего за одну стадию (эндозффект при 160 °C). Затем следует дегидроксилирование (эндозффекты при 300 и 340 °C), а значительные экзозффекты при 410 и 430 °C связаны с распадом перхлорат-ионов, что подтверждается многочисленными данными по термическому разложению перхлоратов [132]. При температуре прокаливания оксогидроксоперхлората ~700 °C образуется оксохлорид висмута, содержащий 85,73 % Bi и 5,92 % Cl. Согласно рентгенофазовому анализу, образующийся твердый продукт может быть идентифицирован преимущественно как фаза $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ с характеристичными дифракционными максимумами $d/n = 2,02, 2,08, 2,21, 2,80, 2,82, 2,96, 3,02, 3,08, 3,53$,

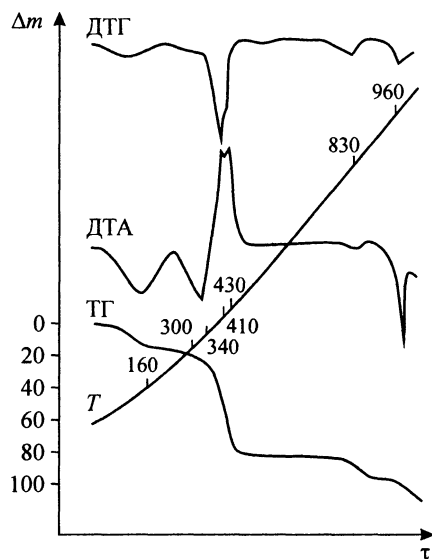


Рис. 4.22. Дериватограмма образца оксогидроксоперхлората Bi, полученного при pH 2 и 60 °C.

Масса образца 500 мг. Δm — потеря массы, мг, T — температура, τ — время.

3,69 Å [37]. При термическом разложении оксогидроксоперхлората Вi до оксохлорида потери массы согласуются с предлагаемой формулой $\text{Vi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. С ростом температуры $>700^\circ\text{C}$ наблюдаются эндоэффекты с максимумами ~ 830 и 960°C , а потери массы обусловлены при этом, по-видимому, образованием оксохлоридов с меньшим соотношением хлора и висмута.

4.5. Фосфаты висмута

Фосфат висмута представляет собой белый мелкокристаллический порошок, практически не растворимый в воде и разбавленных растворах минеральных кислот. В 1 л воды при 27°C растворяется всего 0,0033 г ViPO_4 [40]. С ростом концентрации азотной кислоты растворимость фосфата висмута возрастает, и при концентрациях HNO_3 , М: 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 и 2,0, концентрация висмута в растворах составляет соответственно 0,082, 0,22, 0,54, 0,96 и 1,98 г/л [40]. Значения произведений растворимости для ViPO_4 , определенные различными авторами, равны: $1,3 \cdot 10^{-23}$ [133], $7,24 \cdot 10^{-22}$ [134] и $3,16 \cdot 10^{-24}$ [135]. Фосфаты висмута используются в качестве катализаторов в различных реакциях, а также для отделения плутония от урана и продуктов его деления.

Синтез фосфата висмута предложено осуществлять кипячением основного нитрата висмута с раствором фосфорной кислоты [136], добавлением в азотнокислый раствор нитрата висмута раствора одно- или двухзамещенного фосфата натрия или аммония при молярном отношении висмута и фосфат-ионов, равном 1, с последующей промывкой осадка водой и сушкой при $50\text{—}80^\circ\text{C}$ [42, 81, 137].

Согласно литературным данным, фосфат висмута кристаллизуется в трех модификациях: тригональной, низкотемпературной моноклинной, которая относится к структурному типу монацита, и высокотемпературной моноклинной [37, 138, 139]. Первая из них представляет собой гидратированную форму $\text{ViPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая кристаллизуется в тригональной сингонии. Данные по содержанию воды в этом соединении противоречивы. Показано, что n может принимать значения 0,5 [138], 0,67 [139], 1 [137], 0 или 3 [42].

Моонеу-Слатер считает, что фосфат висмута с тригональной сингонией имеет состав $\text{ViPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и может терять воду без существенного изменения в структуре [138]. Она предполагает также, что наличие воды не является необходимым для стабилизации структуры. Рентгенографические данные для гидратированной формы фосфата висмута приведены в табл. 4.13. На основании рентгеновских исследований монокристаллов установлено, что каждый атом висмута в структуре $\text{ViPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ окружен восемью атомами кислорода: четырьмя на расстоянии 2,33 Å и четырьмя на более длинных расстояниях — 2,66 Å. Каждая группа PO_4 в структуре координирова-

Таблица 4.13

Рентгенографические данные соединения состава $\text{BiPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (15—767) [37]

<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁
101	5,18	8	130	2,180	4
110	4,761	12	031	2,170	25
011	4,655	50	103	2,150	25
111	4,156	60	311	2,128	18
101	4,079	20	131	2,112	25
111	3,514	25	310	2,085	8
020	3,466	8	131	2,013	6
200	3,282	55	212	1,959	25
002	3,142	14	301	1,929	10
120	3,066	100	213	1,916	8
021	3,036	20	230	1,889	6
210	2,963	20	231	1,882	16
211	2,934	16	103	1,872	6
012	2,862	75	032	1,862	20
202	2,597	20	320	1,850	14
211	2,484	4	023	1,794	14
112	2,438	18	322	1,755	20
212	2,433	16	231	1,745	14
220	2,382	4	040	1,733	14
022	2,328	12			

на к шести атомам висмута, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами висмута одной длинной и одной короткой связями.

Ромеро с соавторами [139] уточнили состав и структуру гидратированной формы фосфата висмута. По их данным, кристаллическая структура имеет состав $\text{BiPO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_121$; $a = 6,9885$ (2) Å, $c = 6,4867$ (2) Å, $Z = 3$; $\rho_{\text{эксп}} = 5,66$ г/см³, $\rho_{\text{выч}} = 5,77$ г/см³) и содержит каналы, проходящие параллельно оси c , в которых локализованы молекулы воды. Последняя координируется напрямую к атомам висмута и стабилизирует тригональную форму. При этом, как считают авторы [139], тригональная модификация фосфата висмута является метастабильной. При обычной температуре и выдержке в течение двух месяцев она может спонтанно терять кристаллизационную воду и необратимо превращаться в фосфат висмута, относящийся к структурному типу монацита.

Фосфат висмута с тригональной сингонией может быть синтезирован в результате добавления воды при температуре 50—60 °С к висмутсодержащему раствору, полученному растворением оксида висмута в полифосфорной кислоте при температуре 140—160 °С и молярном отношении $\text{Bi} : \text{P}$, равном 1 : 5 [139]. Он может быть получен также добавлением к подкисленному азотной кислотой раствору нитрата висмута при комнатной температуре раствора однозамещенного фосфата щелочного металла

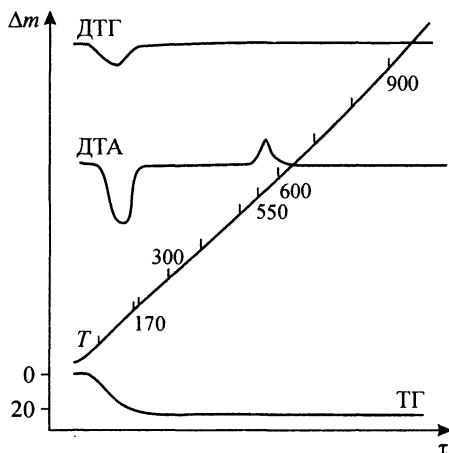


Рис. 4.23. Дериватограмма образца $\text{BiPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Δm — потеря массы, мг, T — температура, τ — время. Масса образца 500 мг.

или аммония при концентрации исходных реагентов 0,0125—0,05 М и молярном отношении $\text{Bi}^{3+} : \text{PO}_4^{3-}$, равном 1 [137]. Эта модификация фосфата висмута была синтезирована нами добавлением к 0,8 л раствора с концентрацией 0,56 М $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и 1 М по HNO_3 0,2 л висмутсодержащего раствора (440 г/л Bi , 120 г/л свободной HNO_3) при температуре 60 °С и перемешивании в течение 1 ч с последующей двукратной промывкой осадка водой при 60 °С и сушкой на воздухе. Дериватограмма данного соединения приведена на рис. 4.23. Эндотермический эффект, связанный с потерей массы, обусловлен удалением 0,82 молекулы воды. Избыток воды по сравнению с 0,67 молекулами на формулу в работе [134] объясняют наличием воды, адсорбированной на поверхности, а экзотерми-

ческий эффект при 550 °С, не сопровождающийся потерей массы, связан с переходом фосфата висмута со структурой монацита в высокотемпературную модификацию.

Следует отметить, что гидратная форма фосфата висмута устойчива по отношению к водным растворам аммиака, в отличие от растворов гидроксида натрия. Так, при обработке 100 г фосфата висмута 1 л 8 М водного раствора аммиака состав его не меняется, в то время как при обработке 4 М раствором гидроксида натрия он практически полностью переходит в оксид.

Низкотемпературная моноклинная модификация фосфата висмута (пр. гр. $p2_1/n$, $a = 6,7626 \text{ \AA}$, $b = 6,9516 \text{ \AA}$, $c = 6,4822 \text{ \AA}$, $\beta = 103,736^\circ$, $V = 296,018 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{эсп}} = 6,75 \text{ г·см}^{-3}$, $\rho_{\text{выч}} = 6,82 \text{ г·см}^{-3}$) может быть синтезирована в виде индивидуального соединения при взаимодействии 85%-го водного раствора фосфорной кислоты с оксидом висмута при температуре дефлегмации [139]. Она может быть получена также при нагревании до 300 °С тригональной модификации фосфата висмута в течение двух суток.

Высокотемпературную моноклинную модификацию BiPO_4 (пр. гр. $p2_1/m$, $a = 4,871 \text{ \AA}$, $b = 7,073 \text{ \AA}$, $c = 4,709 \text{ \AA}$, $\beta = 96,24^\circ$, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 6,22 \text{ г·см}^{-3}$ [140]) можно синтезировать из тригональной или низкотемпературной модификации при их нагревании в течение трех суток при 750 °С [136]. Рентгенографические данные для этих соединений приведены в табл. 4.14.

В работе [141] при исследовании взаимодействия оксида висмута с фосфорной кислотой при нагревании (от комнатной температуры до 500 °С) установлено образо-

Таблица 4.14

Рентгенографические данные для фосфатов висмута [37]

BiPO ₄ ·nH ₂ O (16–682)						BiPO ₄ (15–767)					
hkl	d, Å	I/I ₁	hkl	d, Å	I/I ₁	hkl	d, Å	I/I ₁	hkl	d, Å	I/I ₁
100	4,85	20	112,031	2,107	35	100	6,06	65	213	1,5693	6
001	4,66	25	201	2,068	20	101	4,421	100	104	1,5644	12
110	3,99	35	102	2,026	20	110	3,494	45	222	1,5368	6
011	3,90	45	220	2,004	2	111	3,073	45	400	1,5118	6
101	3,56	100	211	1,984	4	200	3,025	95	312	1,4892	12
020	3,54	95	022	1,952	12	102	2,854	80	114	1,4687	10
101,111	3,19	12	221,131	1,899	30	112	2,375	30	402	1,3698	4
111	2,918	60	122	1,87	6	210	2,296	12	321	1,3363	14
121	2,853	8	202,221	1,786	20	202	2,211	6	214	1,3206	16
021	2,826	6	040	1,769	10	211	2,156	60	322	1,2750	10
121	2,517	45	122	1,759	10	103	2,032	6	105	1,2667	6
200	2,437	16	212	1,733	6	300	2,016	4	304	1,2624	8
121	2,368	4	230	1,694	14	301	1,925	20	403	1,2384	2
002	2,342	30	140	1,658	14	212	1,367	50	412	1,2217	6
210	2,300	40	231	1,631	4	113	1,837	6	501	1,1885	6
201	2,263	18	300	1,617	6	203	1,7571	25	330	1,1639	8
012	2,225	35	132	1,608	12	220	1,7452	16	331	1,1450	4
102	2,21	6	202,222	1,598	12	302	1,7115	20	420	1,1425	4
211	2,155	16	301,141	1,585	14	310	1,6774	12	502	1,1328	6
130	2,116	25				311	1,6239	12			

вание соединений следующих составов: BiPO₄, Bi₂P₄O₁₃ (олигофосфат), Bi(PO₃)₃ (полифосфат), BiH(PO₃)₄ (кислый полифосфат) и BiP₅O₁₄ (ультрафосфат). Кристаллические структуры тетра- и ультрафосфатов висмута исследованы в [142, 143].

Фазовые равновесия в системе Bi₂O₃–P₂O₅ исследовались в области 0—50 мол. % P₂O₅ [141] и 50—85 мол. % P₂O₅ [142]. Из диаграммы состояния данной системы (рис. 4.24, 4.25) следует, что в области концентраций 0—50 мол. % P₂O₅, кроме BiPO₄, образуются пять соединений при соотношении компонентов 25 : 1, 12 : 1, 5 : 1, 3 : 1 и 2 : 1. Особенностью системы является образование соединений состава Bi₂₅PO₄₀ и Bi₂₄P₂O₄₁ со структурой силленита, которые не образуют между собой твердых растворов. Параметры элементарных ячеек данных соединений соответственно $a = 10,23$ Å и $10,139$ Å. Из диаграммы состояния (см. рис. 4.24) следует, что фосфаты висмута составов BiPO₄ и Bi₅PO₁₀ плавятся конгруэнтно соответственно при 1320 и 975 °С, а составов Bi₃PO₇ и Bi₄P₂O₁₁, имеющие кристаллические структуры с низкой симметрией, плавятся инконгруэнтно соответственно при 955 и 995 °С. Соединения со структурой силленита составов Bi₂₅PO₄₀ и Bi₂₄P₂O₄₁ распадаются в твердом состоянии при 675 и 925 °С. По данным Шульца и Уеккера [146], соединение состава Bi₅PO₁₀ в данной системе не существует, а в области 80—92,7 мол. %

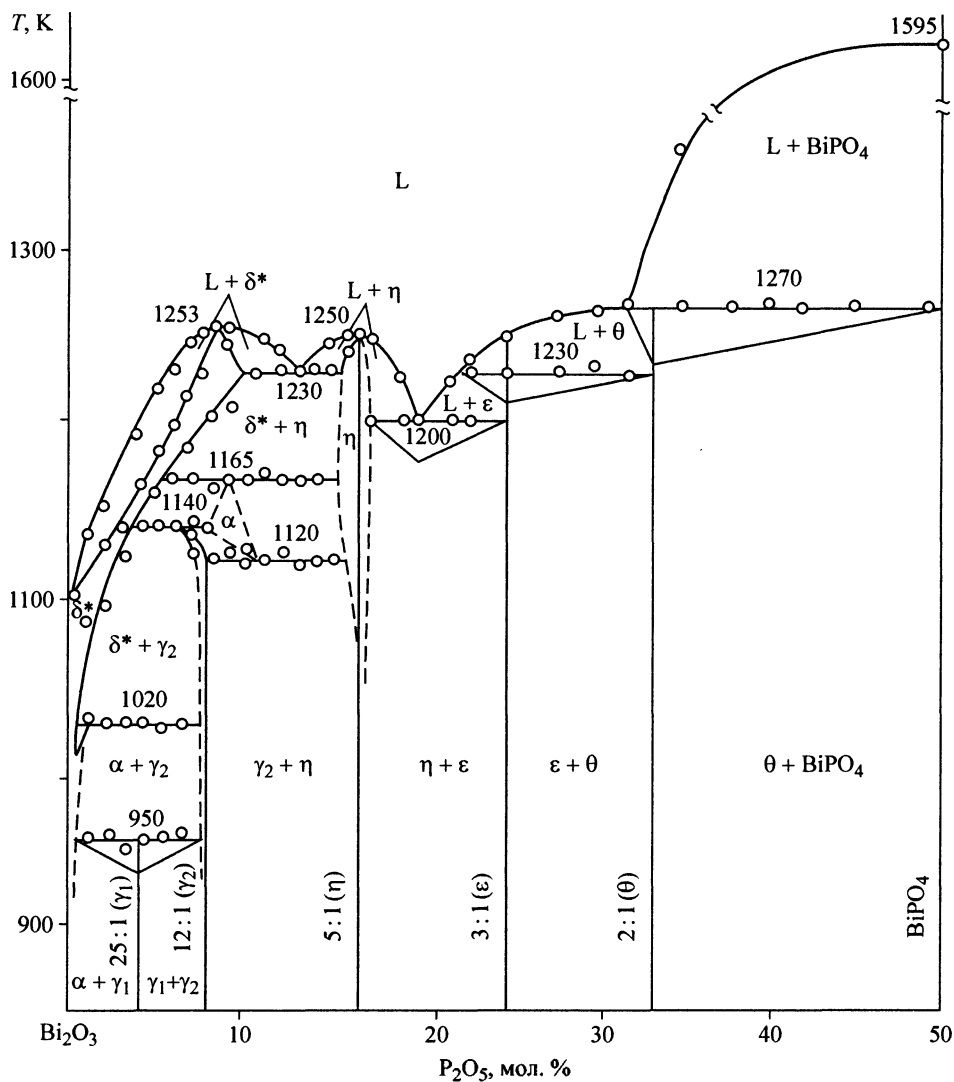


Рис. 4.24. Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 - P_2O_5 в области концентраций 0—50 мол. % P_2O_5 [144].

Bi_2O_3 образуется соединение состава $\text{Bi}_{5,80}\text{PO}_{11,20}$, которое плавится конгруэнтно при 951 °C.

На основании изучения фазовых равновесий в области концентраций 50—85 % P_2O_5 в [146] установлено образование, кроме BiPO_4 , еще трех соединений при соотношениях $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$, равных 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 5, составов $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ и

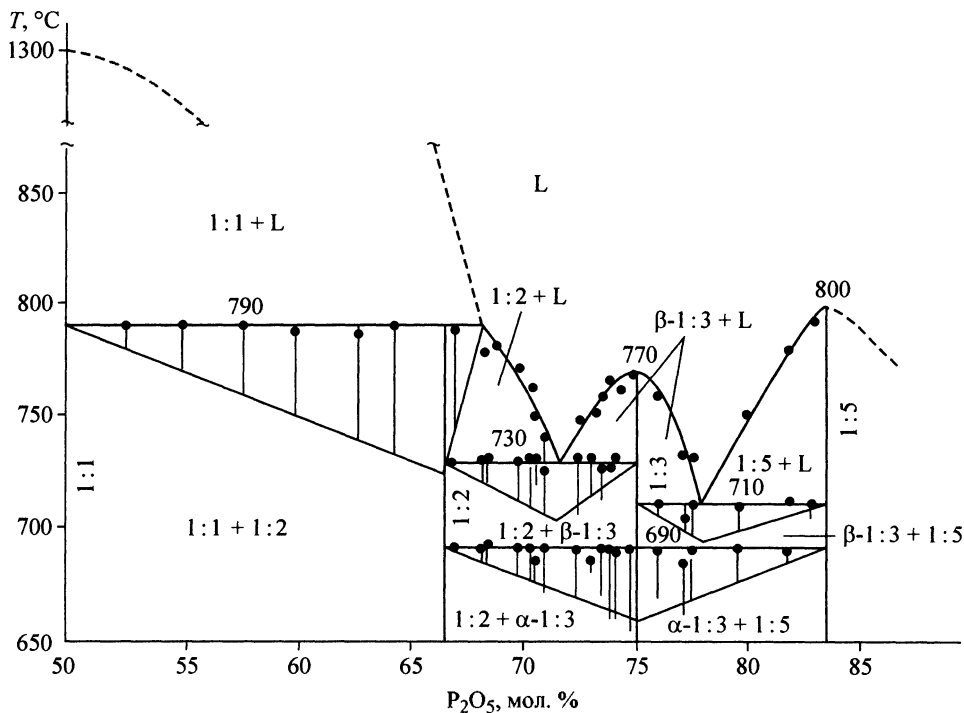


Рис. 4.25. Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ в области концентраций 50—85 мол. % P_2O_5 [145].

$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$. Показано, что фосфат висмута состава $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ плавится инконгруэнтно при 790°C , а соединения составов $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$ имеют конгруэнтный характер плавления соответственно при 770 и 800°C .

4.6. Хроматы висмута

Хроматы висмута наряду с оксидом и нитратом составляют основной объем производства его соединений. Индивидуальные и двойные хроматы-дихроматы висмута используют обычно в качестве пигментов для окрашивания лаков, пластмасс, дисперсных красок, а также в качестве катодных материалов. Согласно литературным данным, синтезированы хроматы и дихроматы висмута состава $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$, BiCrO_3 , $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$, $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$, $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$, $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{60}$, $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_4(\text{CrO}_4)_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, KBiOCrO_4 , $\text{HBi}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}$, смешанные хроматы и дихроматы щелочных металлов, аммония, таллия и серебра состава $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, где $\text{M} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ и $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$, а также гидроксохроматы состава BiOHCrO_4 моноклин-

ной и орторомбической модификаций. Рентгенографические данные некоторых из них приведены в табл. 4.15 и 4.16.

Таблица 4.15

Рентгенографические данные хроматов висмута [37]

(BiO) ₂ CrO ₄ (1–0738)			BiCrO ₃ (4–0570)			Bi ₃₈ CrO ₆₀ (36–1238)			Bi ₁₆ CrO ₂₇ (37–958)		
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>
10,5	50		3,19	100	{ 112	–	–	110	7,74	3	101
4,90	5				{ 211	5,085	2	200	3,789	1	211
3,55	5		2,75	40	{ 202	4,152	3	211	3,212	100	123
3,20	100				{ 220	3,594	20	220	2,868	12	006
2,93	5		2,61	7	{ 212	3,214	100	310	2,743	27	310
			2,45	7	{ 301	2,937	24	222	2,613	1	312
2,80	5				{ 310	2,718	70	321			303
2,70	5		2,17	7	{ 203	2,541	2	400	2,578	1	215
2,58	10				{ 302	2,396	12	411, 330	2,496	2	224
2,40	5		1,98	30–40	{ 004	2,273	13	420	1,982	15	316
2,32	5		1,73	30	{ 214	2,167	18	332	1,940	7	420
					{ 420	2,074	12	442	1,838	1	334
2,05	5		1,66	70–90	{ 332	1,994	16	501, 431			424
1,88	5		1,60	30	224	1,856	9	521	1,767	1	228
1,65	5		1,42	7	521	1,797	1	440			431
1,58	10					1,743	38	530, 443	1,726	1	501
			1,37	7	440	1,694	28	600, 442	1,715	7	219
			1,29	10	{ 116	1,649	28	611, 532	1,692	1	318
					{ 600	–	–	620			433
						1,568	5	451	1,661	11	503
						1,532	5	622	1,607	7	426
						1,499	18	631	1,595	1	309
						1,467	1	444	1,583	1	514
						1,438	7	710, 550, 543	1,549	1	435
						–	–	640			
						1,383	4	721, 633, 552			
						1,358	2	642			
						1,292	2	732, 651			
						1,251	4	811, 741, 554			
						1,234	1	820, 644			
						1,215	11	653			
					1,198	12	660, 822				
						1,182	12	831, 750, 743			

Таблица 4.16

Рентгенографические данные хроматов висмута [37]

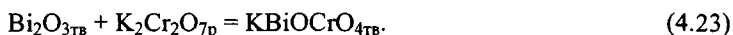
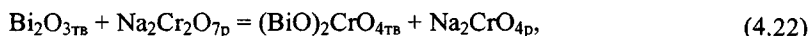
Bi(OH)CrO ₄ (16–681)						Bi(OH)CrO ₄ (16–592)					
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>
5,64	60	200	1,617	40	314	5,88	60	011	1,712	60	114
5,17	60	111	1,612	40	541	5,61	40	100	1,707	20	302
4,87	60	210, 020	1,599	40	450	4,84	60	110	1,694	40	223
4,05	40	211, 021	1,582	20	622	4,78	40	020	1,683	40	124
3,80	100	121	1,566	40	523	4,14	20	111	1,666	60	143
3,67	40	220	1,563	40	451, 343	4,02	60	021	1,642	40	152
3,64	60	002	2,364	20	132	3,98	60	111	1,631	60	143
3,46	20	102	2,308	60	113	3,73	80	002	2,577	40	131
3,27	20	112	2,256	40	141	3,64	40	120	2,561	40	122
3,16	20	311	2,233	60	402, 240	3,32	80	121	2,491	20	211
3,06	40	202	2,176	60	412, 213	3,23	80	121	2,424	20	032
2,922	100	212	2,134	40	241, 123	3,19	60	102	2,406	80	013
2,861	100	131	2,107	40	511	3,02	60	102, 112	2,395	40	040
2,824	40	122, 400	2,029	20	422, 223	2,935	100	022, 031	2,332	40	221
2,81	20	230	2,02	20	042	2,889	60	112	2,270	40	221
2,755	100	321	1,998	10	313	2,802	40	200	2,254	40	113
2,713	60	410	1,971	10	521	2,775	40	130	2,236	40	212
2,62	20	231, 302	1,964	60	341	2,689	40	210	2,205	20	023
2,589	20	222	1,916	60	133	2,653	20	122	2,185	20	202
2,426	40	040	1,901	40	242	2,622	40	131	2,130	40	212
1,735	40	204	1,883	60	512, 600 ⁺	1,96	80	033	2,125	40	141
1,708	60	214	1,85	40	151	1,913	40	142	2,099	60	141
1,698	40	143	1,836	40	250, 233	1,876	60	133	2,087	20	123
1,673	60	602	1,823	40	004	1,864	60	022	2,048	10	231
1,64	60	252, 304	1,795	60	531	1,854	60	051	2,02	40	123
1,632	40	224	1,755	20	620	1,829	40	013	2,005	40	231
						1,799	40	104	1,986	20	222
						1,782	40	213	1,62	40	152
						1,775	40	223	1,591	40	204, 331
						1,768	40	151, 114	1,581	40	250
						1,759	40	311	1,561	40	331
						1,754	40	151	1,548	20	322
						1,738	40	024	1,535	40	160

В результате исследования фазовой диаграммы системы Bi₂O₃–Cr₂O₃ в атмосфере воздуха в [7, 147] установлено существование двух фаз (I и II) переменного состава

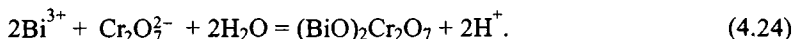
ва $\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1,5+y}$ с тетрагональной структурой (I) при $0,053 < x < 0,063$ и ромбической структурой (II) при $0,091 < x < 0,250$, а также фазы (III) состава BiCrO_3 . При этом, как показано Масуно [147], в фазе I ионы хрома полностью находятся в шестивалентном состоянии, а в фазах II и III доля общего числа ионов хрома Cr (VI) уменьшается и в соединении BiCrO_3 составляет 20 %. На основании рентгенофазового анализа керамических образцов, полученных методом твердофазных реакций, в [148] показано, что фаза I с тетрагональной структурой существует в интервале $0,053 < x < 0,077$, а фаза II с ромбической структурой — в интервале $0,13 < x < 0,25$. При этом в гидротермальных условиях синтезированы монокристаллы состава $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{60}$ со структурой силленита и $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$, относящиеся к тетрагональной фазе I.

Кристаллы $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{60}$ окрашены в черный цвет, непрозрачны в видимой области света, имеют вид прямоугольных призм. Они достигают в размерах несколько миллиметров, а период их кубической элементарной ячейки $a = 10,163 \text{ \AA}$. В свою очередь кристаллы $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$ прозрачны, хорошо огранены, с металлическим блеском на гранях и с размером $\sim 10 \text{ мм}$. Кристаллическая структура $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$ относится к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 8,677$, $c = 17,21 \text{ \AA}$. Симметрия этих кристаллов описывается одной из следующих трех пространственных групп: $I4$, $I4$, $I4/m$ [148].

Взаимодействие оксида висмута (III) с дихроматами натрия и калия в нитратсодержащих расплавах при температуре 350°C исследовано в [149], и показано, что при этом образуются соединения состава $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$ и KBiOCrO_4 по уравнениям



Синтез хроматов висмута обычно осуществляют с использованием водных растворов. Осаждение Bi (III) в виде гидроксохромата осуществляют в аналитической практике для количественного выделения Bi (III) из растворов [40]. При добавлении к висмутсодержащим слабокислым растворам дихромата или хромата калия из раствора выделяется осадок оранжево-красного цвета, состав которого в ранних работах представляли в виде дихромата $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [40, 150], а уравнение реакции в виде



На основании рентгеноструктурных исследований показано [151, 152], что данное соединение представляет собой хромат состава BiOHCrO_4 , причем соединение имеет как ромбическую, так и моноклинную модификации. Моноклинная модификация BiOHCrO_4 имеет элементарную ячейку с параметрами $a = 5,625$, $b = 9,592$, $c = 7,476 \text{ \AA}$, $\beta = 93,12^\circ$; пр. гр. $P2_1/c$, а орторомбическая с параметрами $a = 11,311$, $b = 9,728$, $c = 7,313 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ксп}} = 5,7$, $\rho_{\text{выч}} = 5,646 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $Z = 8$, пр. гр. $Pbca$. Положение атомов висмута в моноклинной и орторомбической модификациях BiOHCrO_4 приве-

дено на рис. 4.26, а их проекции на плоскость ac — на рис. 4.27. Структуры их относятся к типу слоистых и очень близки по своему строению. В плоскости, параллельной (100), атомы висмута образуют гофрированные двумерные сетки с гексагональными ячейками. По обе стороны этих сеток располагаются тетраэдры CrO_4 , связывающие их между собой. На период a в моноклинной модификации приходится один слой, а соседние слои идентичны. В орторомбической модификации BiOHCrO_4 на период a приходится два сдвинутых друг относительно друга слоя. В каждом слое выделяются агрегаты $\text{Bi}_2(\text{OH})_2^{4+}$, имеющие квадратную форму и связанные с тетраэдрами CrO_4^{2-} слабыми водородными связями. Атомы висмута имеют координационное число 9, а координационный полиэдр атомов висмута представляет собой деформированную квадратную антипризму с одной дополнительной вершиной. Межатомные расстояния в орторомбической модификации гидроксохромата висмута равны: Bi-Bi (в одном слое) 3,68—4,01 Å, Bi-O(OH) 2,185—3,089 Å, Cr-O 1,635—1,756 Å

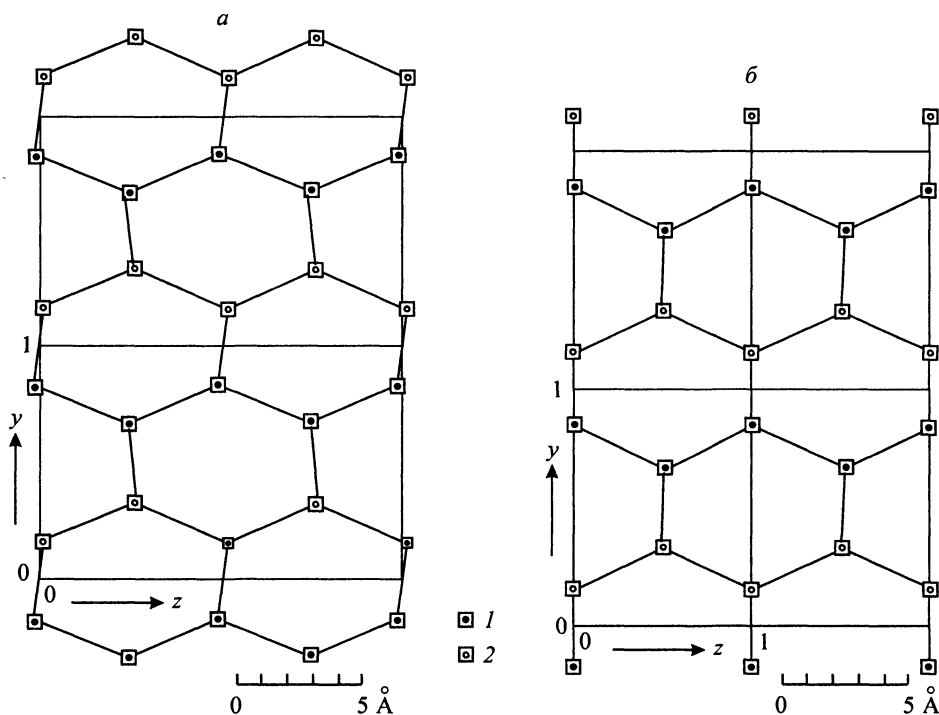


Рис. 4.26. Положение атомов висмута в моноклинной (а) и орторомбической (б) модификациях BiOHCrO_4 .

a : 1 — $x > 0,50$, 2 — $x \leq 0,50$; b : 1 — $0,75 < x < 1$, 2 — $0 < x < 0,25$.

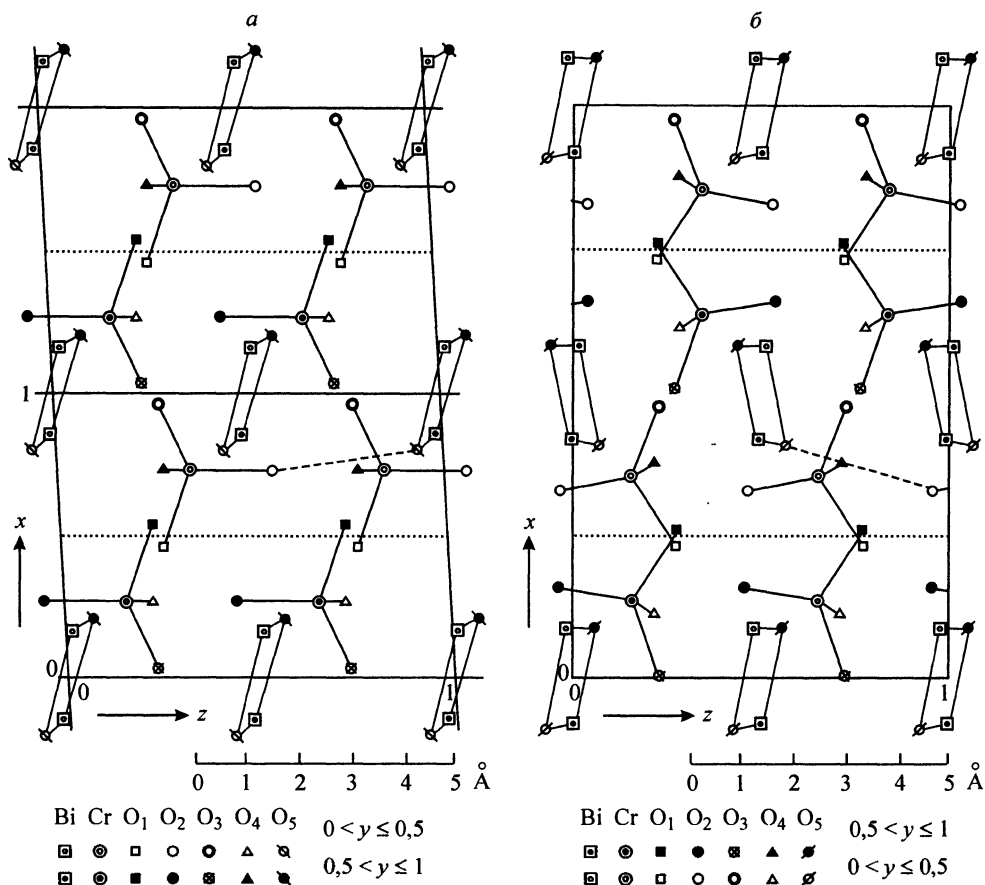


Рис. 4.27. Проекция моноклинной (а) и одной единичной ячейки орторомбической (б) структуры BiOHCrO_4 на плоскость ac . Положительная часть оси y направлена вверх.

a — показаны все атомы. Отмечены хроматный тетраэдр и группы $\text{Bi}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (или $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$). Точечная линия включает одну формульную линию висмут—кислород. Водородные связи между атомами O_{21} и O_{51} отмечены пунктирными линиями. *б* — точечные линии отделяют один формульный слой BiOHCrO_4 . Сплошные линии показывают хроматный тетраэдр и агрегаты $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ или $\text{Bi}_2(\text{OH})_2^{4+}$, имеющие квадратную форму. Водородная связь между атомами O_{31} и O_{58} отмечена пунктирными линиями.

и $\text{O}-\text{O}$ (в тетраэдре) 2,641—2,784 Å; наименьшее расстояние $\text{Bi}-\text{Cr}$ 3,450 Å и $\text{Cr}-\text{Cr}$ 4,304 Å, а в моноклинной модификации: $\text{Bi}-\text{Bi}$ 3,67 и 4,06 Å, $\text{Bi}-\text{O}(\text{OH})$ 2,228—3,326 Å, $\text{Cr}-\text{O}$ 1,602—1,710 Å, $\text{O}-\text{O}$ 2,617—2,820 Å, $\text{Bi}-\text{Cr}$ 3,500 Å, $\text{Cr}-\text{Cr}$ 3,907 Å.

Проведенные нами исследования по осаждению гидроксохромата висмута из азотнокислых производственных растворов показали, что степень извлечения висмута в осадок существенно зависит от введенного количества дихромат-ионов и практически не зависит от порядка добавления реагентов и температуры раствора [153]. С

ростом концентрации дихромат-ионов степень извлечения висмута в осадок увеличивается и при отношении концентрации хрома (VI) и висмута (III) в растворе, равном 1, составляет более 99 %.

На рис. 4.28 приведены данные по содержанию Bi (III) в растворе и в осадке в зависимости от введенного количества дихромат-ионов. Несколько большее содержание висмута в осадке на начальной стадии добавления дихромат-ионов [отношение Cr (VI)/Bi (III) равно 0,73—0,90] обусловлено, по-видимому, осаждением Bi (III) в виде смеси гидроксохромата BiOHCrO_4 и оксохромата $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$. При этом остаточная концентрация дихромат-ионов в растворе составляет всего $(7\text{—}17) \cdot 10^{-3}$ г/л.

Температура раствора, порядок и скорость добавления реагентов не оказывают влияния на степень осаждения Bi (III) , но существенно влияют на морфологию и структуру продукта. Моноклинная модификация BiOHCrO_4 может быть получена независимо от скорости и порядка добавления реагентов при температуре раствора $25 \pm 5^\circ\text{C}$, а также в случае повышенной температуры до $\sim 60^\circ\text{C}$ при добавлении раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ к раствору нитрата висмута. Для осаждения гидроксохромата Bi (III) в виде орторомбической модификации наряду с повышением температуры раствора ($\geq 60^\circ\text{C}$) необходимо и медленное добавление раствора нитрата висмута к раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Орторомбическая модификация гидроксохромата висмута может быть получена также из мелкокристаллической моноклинной путем повышения температуры смеси до $\geq 60^\circ\text{C}$. В зависимости от условий синтеза удельная поверхность моноклинной модификации продукта изменяется в пределах $0,2\text{—}8,8 \text{ м}^2/\text{г}$, а орторомбической — $0,8\text{—}1,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

Термическое разложение гидроксохромата висмута начинается при $300 \pm 20^\circ\text{C}$ и обусловлено процессом дегидроксирования с удалением одной молекулы воды. При этом образуется, по-видимому, оксидхромат состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а окраска продукта переходит от желто-оранжевой к темно-оранжевой. Эндоэффекты при 530 ± 30 и $830 \pm 40^\circ\text{C}$, как свидетельствуют данные масс-спектрометрических исследований, связаны с удалением кислорода, а эндоэффект при $950 \pm 20^\circ\text{C}$ обусловлен плавлением хромата висмута BiCrO_3 (рис. 4.29).

Промышленный синтез BiOHCrO_4 осуществляют с использованием в качестве исходного сырья металла марки Ви 1 ($\geq 97,7\%$ Bi), основными примесями в котором

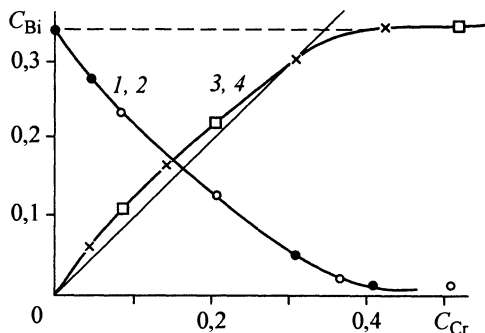
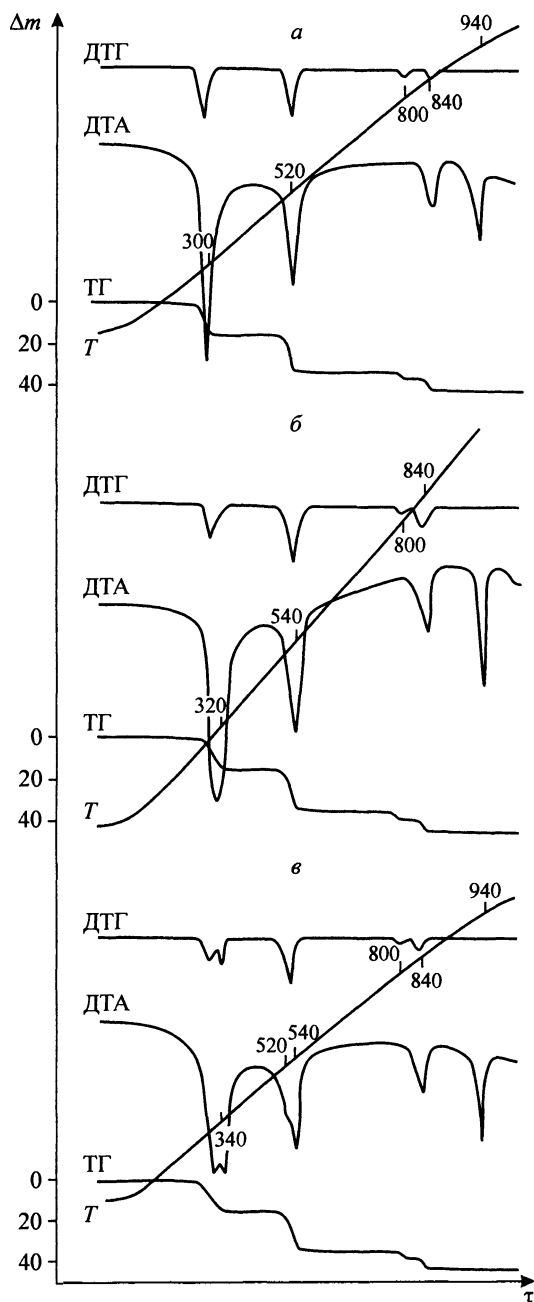


Рис. 4.28. Содержание Bi (III) C_{Bi} (моль/л) в растворе (1, 2) и в осадке (3, 4) в зависимости от количества введенного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, C_{Cr} (моль/л).

Температура, $^\circ\text{C}$: 1, 3 — 20; 2, 4 — 60. Штриховая линия соответствует исходной концентрации висмута.



являются серебро (0,05—0,18 %) и свинец (1—2 %). В процессе осаждения Bi (III) в виде гидроксохромата из производственных азотно-кислых растворов примесные металлы осаждаются количественно (не менее 98 %) совместно с висмутом (III) в виде хроматов: огненно-красного Ag_2CrO_4 и ярко-желтого PbCrO_4 [150]. Вследствие этого для синтеза BiOHCrO_4 повышенной чистоты необходимо использовать в качестве исходного сырья металл марки Ви 00 ($\geq 99,96\%$ Bi) или проводить предварительную очистку висмута от примесных металлов путем его осаждения из азотнокислых растворов в виде оксигидроксонитрата [55].

Наряду с BiOHCrO_4 определены также кристаллические структуры соединений $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$ [154—157], $\text{MBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ [158—160], где $\text{M} = \text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [161], $\text{MBi}(\text{CrO}_4) \times (\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{NH}_4^+$, K^+ [161,162], $\text{HBi}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}$ [163].

Кристаллическая структура $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ подобна структуре типа шеелита CaWO_4 с упорядоченным распределением Ag и Bi по восьми координационным положениям (додекаэдры с расстояниями Ag—O 2,526, 2,562 Å; Bi—O 2,467,

Рис. 4.29. Дериватограммы различных образцов гидроксохромата Bi: моноклинного (а), орторомбического (б) и их смеси (в). Масса образца 500 мг, скорость нагрева 10 град./мин.

2,509 Å) и локализацией атомов Cr в тетраэдрах (расстояния Cr–O 1,647, 1,686 Å). Параметры тетрагональной решетки: $a = b = 5,1064$, $c = 11,9091$ Å, $V = 310,54$ Å³, $\rho_{\text{изм}} = 5,79$, $\rho_{\text{выч}} = 5,869$ г·см³, $M = 548,79$, $Z = 2$, пр. гр. *I4*. Каждый додекаэдр AgO₈ в структуре AgBi(CrO₄) имеет четыре общие вершины с четырьмя различными додекаэдрами BiO₈, а каждый атом кислорода группы CrO₄ образует одновременно связи как с атомом висмута, так и с атомом серебра.

Синтезированы и изучены также двойные хроматы висмута состава MBi(CrO₄)₂, где $M = \text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+ , Ti^+ [155—157]. Кристаллический KBi(CrO₄)₂ получен в результате взаимодействия в водном растворе при 100 °С в течение 2 суток смесей Bi₂(CrO₄)₂Cr₂O₇ с K₂Cr₂O₇ при их молярном отношении 1 : 1 в присутствии CrO₃ с последующей обработкой осадка безводным ацетоном. Параметры моноклинной решетки KBi(CrO₄)₂: $a = 5,395$, $b = 12,53$, $c = 10,32$ Å, $\beta = 91,7^\circ$, $\rho_{\text{изм}} = 4,52$; $\rho_{\text{выч}} = 4,57$ г·см³, $Z = 4$; пр. гр. *C2*, *Cm* или *C2/m*.

Двойной хромат висмута состава $\alpha\text{-RbBi}(\text{CrO}_4)_2$ синтезировали в результате выдерживания в водном растворе при 50 °С в течение 7 суток смеси Bi₂(CrO₄)₂Cr₂O₇ с Rb₂CO₃ при их молярном отношении 1 : 1 в присутствии CrO₃·RbBi(CrO₄)₂ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 10,0763$, $b = 13,0012$, $c = 5,7740$ Å, $\rho_{\text{изм}} = 4,67$, $\rho_{\text{выч}} = 4,728$ г·см³, $Z = 4$, пр. гр. *Pnna*. При обычной температуре RbBi(CrO₄)₂ находится в α -модификации, а при 430 °С переходит в другую аллотропную модификацию.

Кристаллический NH₄Bi(Cr₂O₇)₂ получен в результате взаимодействия NH₄Bi×(Cr₂O₇)₂ с (NH₄)₂Cr₂O₇ в водном растворе в течение 7 суток с последующей обработкой осадка ледяной уксусной кислотой. Параметры ромбической решетки NH₄Bi(CrO₄)₂: $a = 10,051$, $b = 5,727$ Å, $\rho_{\text{изм}} = 4,06$, $\rho_{\text{выч}} = 4,111$ г·см³, $Z = 4$, пр. гр. *Pnna*. Двойной хромат TlBi(CrO₄)₂ синтезирован в результате взаимодействия Tl₂Cr₂O₇ с Bi(CrO₄)₂Cr₂O₇ при молярном отношении 1 : 1 в кипящей воде. При 400 °С α -модификация TlBi(CrO₄)₂ превращается в β -модификацию. При взаимодействии Tl₂Cr₂O₇ в водном растворе при температуре 50 °С с двумя эквивалентами BiOHCrO₄ или с трехкратным избытком CrO₃ получена δ -модификация TlBi(CrO₄)₂, которая характеризуется моноклинной решеткой.

Двойные дихроматы висмута состава MBi(Cr₂O₇)₂, где $M = \text{Ag}^+$, K^+ , Ti^+ , NH_4^+ , Rb^+ получены из водного раствора при взаимодействии Bi(NO₃)₃, M₂Cr₂O₇ и CrO₃ при 20 °С. Монокристаллы AgBi(Cr₂O₇)₂ и NH₄Bi(Cr₂O₇)₂ образуются из водного раствора при 4 °С, а KBi(Cr₂O₇)₂, TlBi(Cr₂O₇)₂ и RbBi(Cr₂O₇)₂ при 50 °С. AgBi(Cr₂O₇)₂ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 8,4944$, $c = 8,1313$ Å, $\rho_{\text{изм}} = 4,23$, $\rho_{\text{выч}} = 4,238$ г·см³, $Z = 2$, пр. гр. *I4* [161]. Тетраэдры CrO₄ (Cr–O 1,55–1,72 Å) соединяются вершинами в диортогруппы Cr₂O₇ (Cr–Cr 3,394 Å). Между собой группы Cr₂O₇ соединяются посредством атомов серебра и висмута, находящихся в 8-кратном окружении из атомов кислорода (квадратная антипризма). Группы AgO₈ и BiO₈ четырьмя атомами кислорода (общей квадратной гранью) объединяются в

димеры AgBiO_{12} . В структуре $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ расстояния Bi–O составляют 2,34 и 2,51 Å, а Ag–O 2,48 и 2,63 Å.

Структуры $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, а также метастабильные модификации $\text{KBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ изотипны друг другу и кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами решетки соответственно: $a = 8,298, 8,340, 8,315, 8,310 \text{ Å}$, $b = 17,020, 17,069, 17,035, 17,092 \text{ Å}$, $c = 8,7191, 8,813, 8,518, 8,645 \text{ Å}$, $\beta = 91,53, 91,47, 91,50, 91,65^\circ$, $\rho_{\text{изм}} = 3,52, 3,87, 3,73, 4,52 \text{ г·см}^{-3}$, $\rho_{\text{выч}} = 3,516, 3,847, 3,745, 4,574 \text{ г·см}^{-3}$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/a$. Данные фазы имеют слоистую структуру с чередованием слоев из катионов M^+ и групп $[\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2]_n^{n-}$ [159, 160].

Стабильная модификация $\text{KBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 8,034, b = 8,3, c = 9,340 \text{ Å}$, $\rho_{\text{изм}} = 3,73, \rho_{\text{выч}} = 3,746 \text{ г·см}^{-3}$, $Z = 2$, пр. гр. $P4/mcm$. В свою очередь стабильная модификация $\text{TlBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 16,98, c = 17,39 \text{ Å}$, $\rho_{\text{изм}} = 4,52, \rho_{\text{выч}} = 4,57 \text{ г·см}^{-3}$, $Z = 8$, пр. гр. $Cmmm$.

Синтезированы и исследованы хроматы-дихроматы висмута состава $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2 \times \text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{MBiCrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ [161, 162]. Кристаллический $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ получали добавлением при 20 °C к насыщенному водному раствору CrO_3 нитрата висмута состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Через сутки продукт отфильтровывали, промывали раствором CrO_3 в 0,1 М HNO_3 и сушили. Монокристаллы состава $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ представляют собой красные иглы толщиной до нескольких десятых миллиметра. Данное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 13,364, b = 4,987, c = 18,201 \text{ Å}$, $\alpha = 90,3^\circ, \beta = 84,8, \gamma = 90,3^\circ$, $\rho_{\text{эксп}} = 4,77, \rho_{\text{выч}} = 4,78 \text{ г·см}^{-3}$, $Z = 4$, пр. гр. $P1$ или $P\bar{1}$.

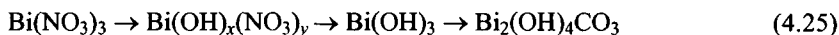
Хромат-дихромат висмута состава $\text{KBiCrO}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали в результате медленного упаривания при 50 °C водного раствора K_2O , Bi_2O_3 и CrO_3 . Монокристаллы $\text{KBiCrO}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{BiCrO}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляют собой оранжевые параллелепипеды с размером до нескольких десятых миллиметра. Данные соединения кристаллизуются в триклинной сингонии с параметрами решетки соответственно: $a = 6,853, 6,893 \text{ Å}$, $b = 7,280, 7,274 \text{ Å}$, $c = 10,703, 10,783 \text{ Å}$, $\alpha = 80,50, 79,9^\circ, \beta = 88,70, 88,6^\circ, \gamma = 85,71, 86,3^\circ$, $\rho_{\text{эксп}} = 3,79, 3,58 \text{ г·см}^{-3}$, $\rho_{\text{выч}} = 3,782, 3,61 \text{ г·см}^{-3}$, $Z = 2$; пр. гр. $P1$. При нагревании первого до 200, а второго до 140 °C образуются безводные соединения.

Соединение $\text{NBi}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}$ получено гидролитическим способом и представляет собой желтые иглы [163]. Оно кристаллизуется в моноклинной сингонии пр. гр. $P2_1/a$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,527, b = 12,214, c = 14,003 \text{ Å}$, $\beta = 92,95^\circ, Z = 4$.

4.7. Карбонаты висмута

Известно, что карбонаты калия, натрия и аммония при $\text{pH} \geq 7$ осаждают из растворов солей висмута белые осадки, представляющие собой основные карбонаты

висмута, состав которых, по утверждению авторов [40, 60], зависит от концентрации используемых растворов и температуры. Состав осадков представляют обычно в виде $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n равно 0,5 или 1 [60, 164]. Однако Фрондел еще в 1943 г. сделал заключение, что единственным устойчивым твердым карбонатом в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ является соединение состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а имеющиеся в более ранних работах сообщения о вхождении воды в состав оксокарбоната висмута не обоснованы [165]. В работе Походенко с соавторами [166] показано, что взаимодействие азотнокислого висмута с раствором карбоната аммония протекает по схеме



с образованием на конечной стадии гидрооксокарбоната висмута. В результате исследования системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O--KOH}$ Тейлор, Сандер и Лопата [49] пришли к выводу о существовании в ней только двух основных карбонатов — $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Установлено, что оксогидрооксокарбонат состава $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ имеет узкую область стабильности и граница его превращения в оксокарбонат состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ лежит в области $0,05 < \text{KOH} < 0,3$ моль/л и $0,1$ моль/л K_2CO_3 .

Лагеркрантц и Силлен [167] показали, что $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ содержит полимерные катионы $(\text{BiO})_n^{n+}$ со слоистой структурой, в которой атомы висмута лежат параллельно плоскости (001), чередуясь, выше и ниже центров квадратов в решетке из атомов кислорода (рис. 4.30). Эти полимерные катионы образуют пакеты, в которых атомы висмута нижней стороны верхнего слоя лежат прямо над атомами висмута верхней стороны нижнего слоя. Анионы CO_3^{2-} располагаются двумерными мозаичными рядами внутри тетрагональных полостей, образованных атомами висмута. На основании данных рентгеновской дифракции авторы [167] сделали заключение, что в тетрагональной решетке $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ с параметрами $a = 3,859$, $c = 13,658$ Å карбонатные анионы можно размещать только в ориентациях, параллельных плоскостям (110).

При исследовании оптических свойств природного бисмутита Нефедов [168], Сахама и Лехтинен [169] пришли к выводу о существовании диагональной орторомбической суперрешетки для $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, которая имеет параметр $a' = b' = \sqrt{2}a$, где a — параметр тетрагональной ячейки, определенный в [167]. По данным Нефедова, $a' = b' = 5,43$ Å, $c = 13,66$ Å. В

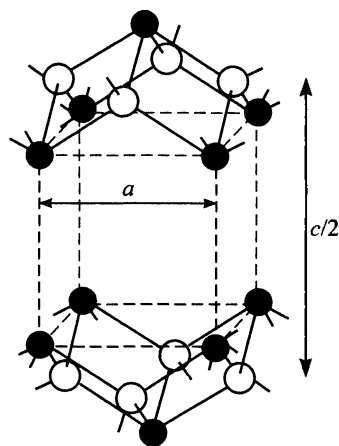


Рис. 4.30. Секция двух полимерных катионов $(\text{BiO})_n^{n+}$ в кристаллической структуре $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

Штриховые линии ограничивают анионную область. Размеры a и c относятся к тетрагональной элементарной ячейке, определенной в [8]. Небольшие темные точки и большие светлые относятся к атомам Bi и O соответственно.

развитие этой модели для упорядочения структуры $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Тейлор, Сандер и Лопата [49] предложили две возможные модели расположения осей второго порядка карбонатных анионов параллельно или перпендикулярно к кристаллографической оси Z (рис. 4.31). В каждом случае карбонатные группы повернуты от диагонали псевдотетрагональной ячейки для улучшения связей $\text{Bi}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$. Однако авторы [49] не смогли сделать четкого выбора между двумя этими моделями. По их мнению, обе они отклоняются от тетрагональной симметрии.

В [49] также сделан вывод о близости кристаллических структур $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, но при этом отмечено, что $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ имеет большую элементарную ячейку и ниже симметрию, чем $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Авторами [49] разработана структурная модель для $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$, сохраняющая стабильную геометрию для $(\text{BiO})_n^{n+}$ -катионов, а гидроксильные ионы размещаются парами в чередующихся положениях с ионами карбоната в пределах анионного слоя. Элементарная ячейка $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ — орторомбическая ($a = 10,72$, $b = 5,4898$, $c = 14,757$ Å; $Z = 4$), но правильная симметрия для нее, по мнению Тейлора с соавторами, вероятнее всего триклинная. Рентгенографические данные и колебательные спектры для соединений состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ приведены в табл. 4.17 и 4.18.

Термогравиграмма оксокарбоната висмута, полученная при его разложении на воздухе, относительно проста, и ее можно объяснить как совокупность процессов удаления сорбированной воды со слабо выраженным эндоэффектом при $\sim 80^\circ\text{C}$ и разрушения карбонат-ионов с резким эндоэффектом при 420°C , который завершает-

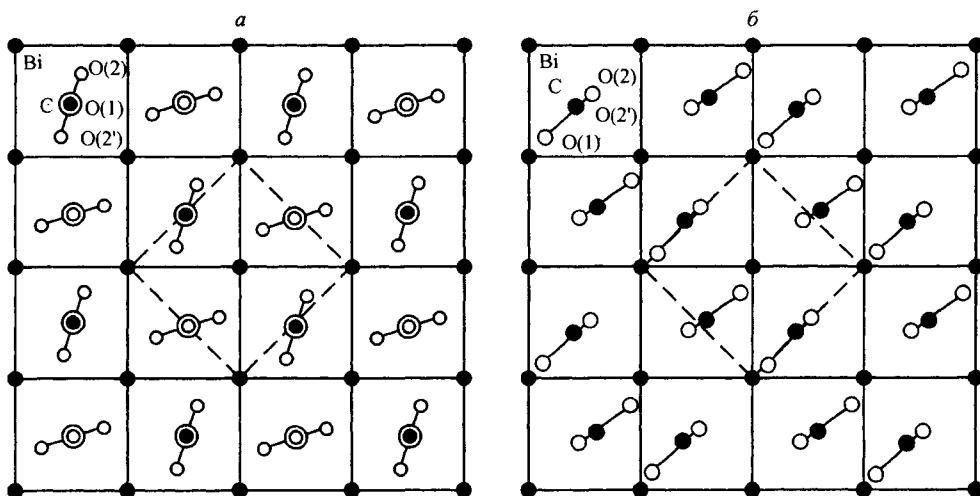


Рис. 4.31. Два возможных расположения анионных слоев в соединении состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ данных в проекции на ось c . a — с осью C_2 карбонатной группы, $\text{C}-\text{O}$ (1), вертикальной, параллельной кристаллографической оси c ; b — с $\text{C}-\text{O}$ (1) горизонтальной. Для ясности атомы кислорода в полимерных катионах не приведены [167].

Таблица 4.17

Колебательные спектры $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $(\text{BiO})(\text{OH})_2\text{CO}_3$ при комнатной температуре [49]

$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$		$(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	
	23 ср. 40,5 о.с.		25 ср. 42 о.с. 44 о.с. 52 о.с.	
	51 о.с. 53 о.с.		66 ср. 77 о.с. 92 ср. 106 ср.	
	70 о.с. 91 о.сл. 94 о.сл. 97 о.сл. 118 о.сл.		117 сл. 139 пл. 160 о.с.	
160	158 о.с. 162 пл. 172 с.			
220	203 ср.		182 сл., пл. 210 сл., шир. 244 с. 272 с. 313 сл.	
303 ср.	277 о.сл. 312 о.сл.	289 ср. 305 ср. 339 пл. 362 ср.		
376 с.	351 ср. 410 о.сл.	414 с. 450 ср. 485 ср.	403 сл. 430 с.	
488 сл.	445 о.сл.			
536 ср.	519 о.сл., шир.	525 сл., пл. 586 с.	600 о.сл., шир. 671 сл.	ν_4
671 сл. 691 сл. 819 о.сл. 845 о.с.	667 ср. 688 о.сл.	676 сл. 700 о.сл.		$\nu_2[\text{C}^{13}\text{CO}_3^{2-}]$ ν_2
1065 о.сл. 1351 пл. 1389 о.с.	1067 о.с. 1360 сл. 1392 ср. 1690 о.сл.	853 ср. 867 ср.	1037 о.сл. 1056 с. 1337 сл. 1415 сл. 1705 о.сл., шир.	$\nu_1[\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2]^{2-}$ ν_1 ν_3 $2\nu_2$
1734 о.сл. 1755 о.сл.		1727 о.сл. 3430 сл.	3455 сл.	$\nu_1 + \nu_4$ ν_{OH}

Примечание. ср. — средние, о.с. — очень сильные, о.сл. — очень слабые, пл. — плечо, с. — сильные, шир. — широкая.

Таблица 4.18

Рентгенографические данные для соединений состава $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$
и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ [49]

$(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$			$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$		
$d, \text{\AA}$	I/I_0	hkl	$d, \text{\AA}$	I/I_0	hkl
1	2	3	4	5	6
7,3740	~30	002	6,85	15	002
5,1437	2	011			
4,3498	1	202			
4,0750	3	112			
3,7201	35	211	3,724	30	101
3,6885	~15	004	3,422	14	004
3,4679	3	113			
3,0296	100	213	2,953	100	103
		114			
2,9450	2				
		311			
2,7438	20	020			
			2,737	41	110
2,6929	~20	400			
2,6178	1	121			
2,5994	2	015			
		304			
2,5740	4				
		022	2,542	6	
2,5295	6	402			
2,4597	~10	006	2,280	13	
2,3963	1	023			112
2,3418	6	215			
2,2025	8	024			006
			2,137	25	
2,1745	10	404			
		124			
2,1576	1				14
		321			
2,0901	1	322			
2,0674	1	502			
2,0383	1	224			
2,0295	2	306			
		405			
1,9884	1				
		511			
1,9683	3	017			
1,9220	15	420	1,9354	20	200
1,8700	2	415			
		504			
1,8601	6		1,8620	6	202
		422			

Окончание табл. 4.18

1	2	3	4	5	6
1,8489	10	217			
1,8323	8	026			
		406	1,7502	22	116
1,8163	9	031			
		126			
1,805	1				
		130			
1,7521	1	132			
1,7456	3	208			
1,7207	5	231			
1,7042	4	424	1,7178	11	211
		611	1,6843	9	204
1,6954	4				
		520			
		407			
1,6591	1				
		515			
1,6342	12	233			
		109			
		134			
1,6212	1		1,6184	30	213
		506			
		311			
1,6119	11	613			
1,593	1	332			
1,5890	2	417			
		035			
1,5546	2	119			
1,5148	6	516	1,4760	9	206
		426			
1,5081	8	219	1,4166	9	109
		621			
1,4946	1				
		235			
1,4758	3	0010	1,3688	7	0010
		228			
1,4728	3				
		622			

ся образованием оксида висмута (рис. 4.32, а). Эндоэффект при 730 °С обусловлен полиморфным превращением $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а эндоэффект при 824 °С соответствует плавлению оксида. Согласно данным [168], разложение оксокарбоната на воздухе протекает в интервале 400—530 °С. В атмосфере азота потеря CO_2 начинается при 350—390 °С и продолжается до 530—650 °С [49]. При термическом разложении оксокарбоната висмута в атмосфере CO_2 при давлении CO_2 более 17 атм имеет место двухступенчатая декарбонизация и с рос-

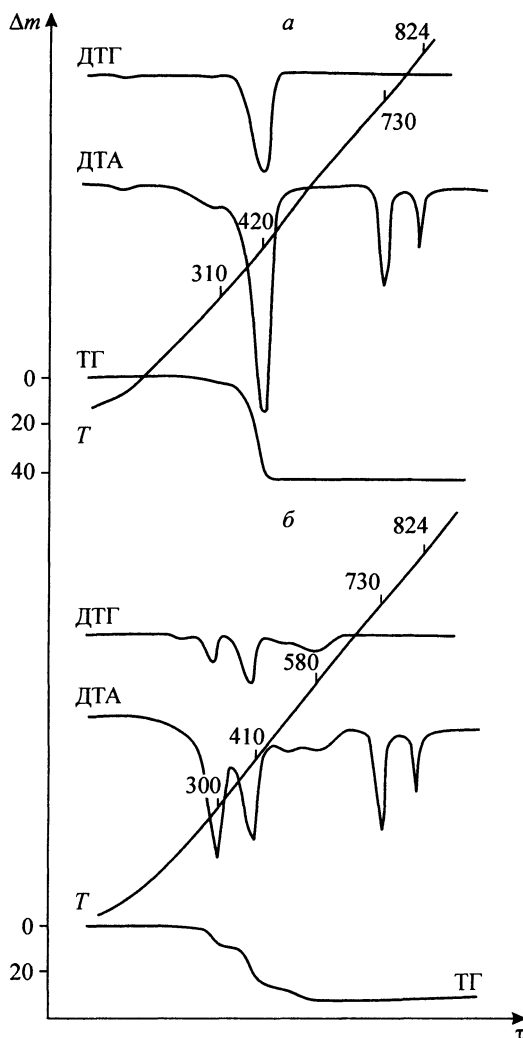
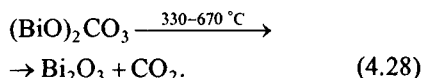
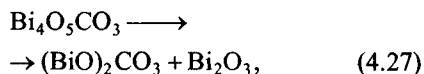
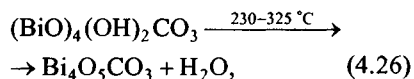


Рис. 4.32. Дериватограммы образцов $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (а) и $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (б).

Δm — потеря массы, τ — время. Масса образцов 500 мг.

том давления CO_2 до 50 атм температура декарбонизации повышается до 620 °C [48]. В [171] показано, что в зависимости от условий термического разложения $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ возможно образование α - или β - Bi_2O_3 .

Процесс термического разложения оксогидрокарбоната висмута сложнее, чем оксокарбоната (рис. 4.32, б). На термогравиграмме присутствуют три эндозффекта, связанных с потерей массы, соответственно при 300, 410 и 480 °C. Первый из них связан с удалением внутримолекулярной воды, а два других с разрушением карбонат-ионов. В [49] схема процесса термического разложения оксогидрокарбоната висмута представлена в следующем виде:



Из рис. 4.32 видно, что процесс термического разложения оксогидрокарбоната висмута до оксида, по сравнению с термическим разложением оксокарбоната, протекает при более высоких температурах.

Оксокарбонат висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ широко используется в качестве фармакопейного препарата. В последнее время карбонаты висмута вызывают повышенный интерес в связи с их возможным применением для извлечения ^{14}C , образующегося при работе ядерных реакторов. Предварительный перевод с помощью гетерогенных реакций оксонитрата или оксохлорида в основной карбонат и его последующее термиче-

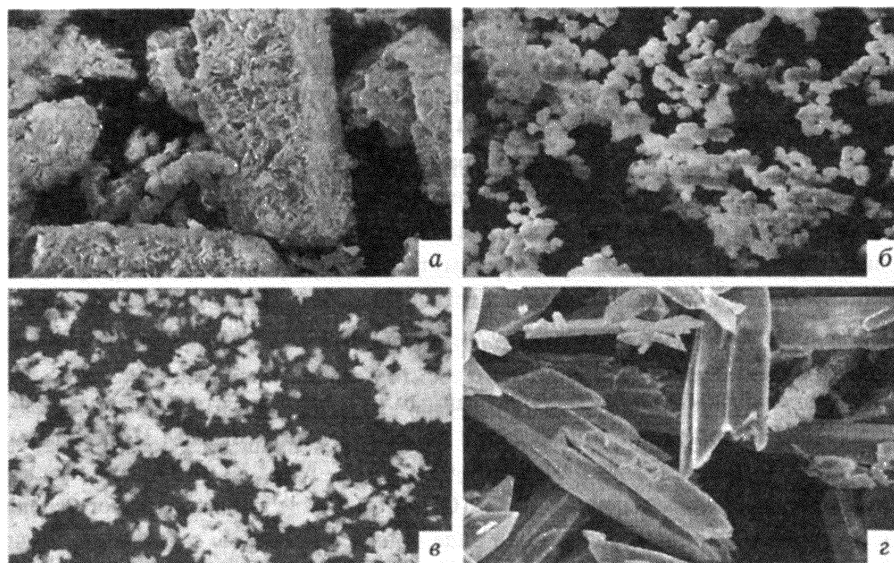


Рис. 4.33. Микрофотографии образцов оксокарбоната висмута, полученного:

а — при обработке оксогидроксонитрата висмута раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; *б–г* — осаждением при добавлении раствора нитрата висмута в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (*б*) и продуктов взаимодействия последнего с растворами гидроксида натрия (концентрации: 2 М — *в*, 5 М — *г*).

ское разложение применяются в целях получения оксида висмута с высокой удельной поверхностью [65, 172].

Оксокарбонат висмута может быть синтезирован непосредственным осаждением Bi при $\text{pH} \geq 8$ добавлением висмутсодержащих азотнокислых или солянокислых растворов к растворам карбонатов натрия или аммония. Например, добавлением раствора азотнокислого висмута (210 г/л Bi , 35 г/л свободной HNO_3) в 2,5 М раствор карбоната аммония при pH раствора, равном 9, температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ и объемном соотношении растворов соответственно 1 : 5. Однако совместно с висмутом осаждаются и основные примесные металлы (свинец, серебро, железо, цинк и др.), что не позволяет получать продукт высокой чистоты. Вследствие этого для получения оксокарбоната высокой чистоты в качестве исходного сырья требуется использовать предварительно очищенный металлический висмут или его оксид. Эффективная очистка висмута от примесных металлов может быть осуществлена на стадии его осаждения в виде оксогидроксонитрата [55]. Конверсия оксогидроксонитрата висмута в оксокарбонат при его обработке растворами карбонатов натрия или аммония позволяет получать продукт высокой чистоты [173].

Морфология получаемого продукта существенно зависит от способа синтеза оксокарбоната и температуры процесса. В случае синтеза оксокарбоната висмута по реакции взаимодействия оксогидроксонитрата с растворами карбоната аммония

кристаллы продукта имеют призматический облик исходных кристаллов оксогидроксонитрата, но теперь это не ориентированные сростки плоскопризматических блоков, а геометрически правильная, объемная ажурная организация звездчатых сростков пластинчатых кристаллов (рис. 4.33, *а*). Повышение температуры процесса до $\geq 50^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению параметров микрокристаллов, составляющих крупные сростки. Это сопровождается увеличением пористости, разрушением крупных кристаллов, и дисперсность продукта повышается. В случае синтеза оксокарбоната висмута при $\text{pH} \geq 8$ добавлением висмутсодержащего азотнокислого раствора в раствор карбоната аммония продукт представляет собой сферолитовидные образования с размером сферолита порядка 1 мкм, состоящего из тонких чешуйчатых микрокристаллов (рис. 4.33, *б*).

Оксогидроксокарбонат висмута, по данным [49], может быть получен в виде индивидуального соединения при обработке Bi_2O_3 растворами 0,25 М K_2CO_3 и 0,05 М КОН или $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ растворами 0,25 М K_2CO_3 и 0,4—1,0 М КОН. Однако нам в данных условиях не удалось выделить $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ в виде индивидуального соединения, и полученный продукт содержал в виде примеси исходные соединения. Лучшие результаты нами получены при обработке оксокарбоната висмута раствором, содержащим 2 М NaOH и 0,25 N Na_2CO_3 . При этом продукт содержал не менее 95 % оксогидроксокарбоната висмута и представлял собой агрегаты из микронных микрокристаллов с плохим морфологическим оформлением (рис. 4.33, *в*).

Исследования по взаимодействию оксокарбоната висмута с растворами щелочных реагентов показали, что при обработке оксокарбоната водными растворами аммиака состав его не меняется. В случае обработки оксокарбоната висмута (100 г) растворами гидроксида натрия (200 мл) при температуре процесса $25 \pm 2^\circ\text{C}$ с ростом концентрации последнего в системе молярное отношение карбонат-ионов к висмуту (A) в осадке снижается (рис. 4.34). При этом молярное отношение гидроксида натрия к оксокарбонату висмута n возрастало от 0 до 8. На кривой зависимости A — n при $A = 0,33$ имеется пологий участок, отвечающий образованию оксогидроксокарбоната висмута. Концентрация гидроксида натрия в растворе при этом составляет 1,0—

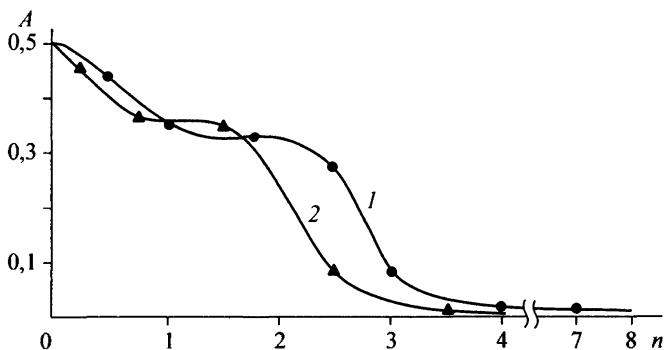


Рис. 4.34. Зависимость молярного соотношения концентрации карбонат-ионов и висмута в осадке от значения n в системе при обработке оксокарбоната висмута растворами гидроксида натрия.

Температура, $^\circ\text{C}$: 25 (1), 60 (2).

2,2 М, а n изменяется в этом же интервале (1,0—2,2). Увеличение концентрации NaOH в растворе до 5 М приводит к практически полному разложению оксокарбоната, и молярное отношение карбонат-ионов к висмуту в осадке снижается до 0,001. При этом имеет место перекристаллизация продукта с образованием оксида висмута, представляющего собой ориентированные сростки удлинённых призматических (почти игольчатых) кристаллов с размером единичного кристалла 20—40 мкм (рис. 4.33, з). Повышение температуры процесса до $60 \pm 2^\circ\text{C}$ сдвигает равновесие в сторону меньших значений концентраций NaOH, и полное разложение оксокарбоната наблюдается при концентрации NaOH $\geq 3,5$ М (см. рис. 4.34). Реакции взаимодействия оксокарбоната висмута с растворами гидроксида натрия могут быть использованы для синтеза оксида висмута, промотированного натрием, поскольку в данном случае активность катализатора процесса окислительной димеризации метана на основе Bi_2O_3 увеличивается на порядок [75].

4.8. Галогениды висмута

Из галогенидов висмута наиболее исследованы тригалогениды состава BiHal_3 , которые при взаимодействии с водой гидролизуются с образованием оксогалогенидов состава BiOHal . Основные свойства галогенидов и оксогалогенидов приведены в табл. 4.19. С галогенидами щелочных металлов и аммония тригалогениды висмута образуют галогенвисмутаты (III) состава: $\text{M}[\text{BiHal}_4]$, $\text{M}_2[\text{BiHal}_5]$, $\text{M}_3[\text{BiHal}]_6$, $\text{M}_3[\text{Bi}_2\text{Hal}_9]$, где Hal = Cl, Br, I. С фторидами щелочных металлов и аммония висмут может образовывать соединения состава $\text{M}[\text{Bi}_3\text{F}_{10}]$.

Сикочек и Лазарини [174] в процессе исследования системы $\text{MX}-\text{BiX}_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) синтезированы и проведены рентгенографические исследования (метод порошка) следующих соединений: Rb_3BiCl_6 , $\text{Rb}_3\text{BiBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ ($x \leq 2$), Rb_3BiI_6 , Cs_3BiBr_6 , $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$, $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{9-x}$ ($x = 4,5$), $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2 \times \text{Br}_3\text{Cl}_6$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_6\text{Cl}_3$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{I}_3$. Показано, что соединения M_3BiX_6 изоструктурны и кристаллизуются в структурном типе Rb_3BiBr_6 , содержащем изолированные октаэдры BiX_6^{3-} . В структуре $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ октаэдры BiBr_6 соединяются тремя *цис*-вершинами в слои, а структура $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_6\text{Cl}_3$ подобна структуре $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ с упорядоченным распределением атомов хлора и брома по вершинам октаэдров вокруг атомов висмута. В свою очередь атомы хлора, брома и цезия в структуре $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_6\text{Cl}_3$ образуют кубическую плотнейшую упаковку, шестая часть октаэдрических пустот которой заселена атомами висмута.

Лопатиным [175] исследованы реакции твердофазного синтеза между BiOCl или BiOF и оксидами или карбонатами соответствующих металлов с образованием слоистых оксохлоридов состава MBiO_2Cl , где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Li}_{1/2}, \text{Na}_{1/2}$. Показано,

Таблица 4.19

Свойства галогенидов, оксогалогенидов и халькогалогенидов висмута [120]

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3	Цвет	Теплота образования, кДж/моль
BiF_3	757	1027	7,93	Белый	904
BiF_5	151,4	230	5,4	»	
BiCl_3	233	439	4,76	»	379
Bi_6Cl_7	320	—	4,86	Черный	
BiBr_3	219	461	5,72	Желтый	276
Bi_6Br_7	282	—	7,08	Темно-коричневый	276
BiBr	300	—	7,08	»	
BiI_3	403	542	5,78	Темно-красный	150
BiI	318	—	7,09	Черный	
Bi_{10}I_3	295	—		»	
BiOF	930 инк.	—	9,1	Белый	
BiOCl	1035	—	7,76	»	
BiOBr	970	—	8,76	Желтоватый	
BiOI	827 инк.	—	8,013	Темно-оранжевый или малиновый	
BiSCl	478 инк.	—	6,04	Красный	
BiSBr			6,57	Темно-красный	
BiSI	535 инк.	—	6,87	Черно-красный	
BiSeCl			7,05	Темно-красный	
BiSeBr			6,94	Черный	
BiSeI	535	—	7,16	»	
BiTeBr			6,91	»	
BiTeI	555	—	7,01	»	

что эти соединения имеют слоистую структуру, производную от BiOCl , а структура состава PbBiO_2F подобна La_2O_3 .

Структурную характеристику синтетических перитов состава PbBiO_2X ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) исследовали Кеттерер и Крамер [176]. Синтез соединений они осуществляли при взаимодействии PbO , Bi_2O_3 и BiX_3 или BiOCl и PbO в вакууме в интервале температур от 670 до 640 $^\circ\text{C}$. Показано, что эти соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами решетки соответственно $a = 4,0533, 3,9887$ и $3,9562$, $c = 13,520, 12,802$ и $12,629$ Å, $z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 8,63, 8,61$ и $8,12$ г·см $^{-3}$, пр. гр. $I4/m\bar{m}$. Структура указанных соединений аналогична структуре $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ [177] и имеет строение, близкое минералам периту и нодариту.

Структура гомологов в ряду слоистых оксогалогенидов состава $n\text{BiOX} \cdot \text{PbO}$, где $n = 3,5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), исследована в работе [178], а рентгенографические данные приведены в табл. 4.20. Методом рентгеноструктурного анализа порошкообразных образцов, имеющих тетрагональную сингонию (пр. гр. $I4/m\bar{m}$) с параметрами элементарной ячейки соответственно $a = 3,96642$ и $3,45031$ Å, $c = 28,8318$ и $44,962$ Å, $z = 2$, в работе установлена структура оксогалогенидов состава $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Br}_3$ и $\text{PbBi}_5\text{O}_6\text{Br}_5$. По-

Таблица 4.20

Рентгенографические данные для соединений состава $n\text{BiOX} \cdot \text{PbO}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [178]

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
PbBiO_2Cl	Ромбическая	5,62 (5)	5,57 (2)	12,42 (9)
PbBiO_2Cl	Тетрагональная	3,945 (2)		12,45 (1)
PbBiO_2Cl	»	3,9562 (5)		12,629 (2)
PbBiO_2Br	»	3,993 (3)		12,82 (2)
PbBiO_2Br	»	3,9887 (4)		12,802 (3)
PbBiO_2I	»	4,054 (2)		13,59 (1)
PbBiO_2I	»	4,0533 (4)		13,520 (2)
PbBiO_2I	Ромбическая	8,111	4,046	13,509
$\text{PbBi}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	Тетрагональная	2,935		19,72
$\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$	»	3,91		27,05
$\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Br}_3$	»	3,95		28,74
$\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{I}_3$	»	4,02		32,01
$\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{I}_3$	Ромбическая	8,091	4,63	27,37
$\text{PbBi}_5\text{O}_6\text{Cl}_5$	Тетрагональная	3,914		41,49
$\text{PbBi}_5\text{O}_6\text{Br}_5$	Ромбическая	7,89	3,954	44,96

казано, что эти соединения относятся к слоистым фазам типа Силлена и построены из флюоритоподобных металл-кислородных слоев $[\text{M}_2\text{O}_2]$, чередующихся с одинарными или двойными слоями галогена вдоль оси z элементарной ячейки. При этом исследуемые образцы получали в результате твердофазного отжига в вакуумированных кварцевых ампулах стехиометрических смесей состава $n\text{BiOX} \cdot \text{PbO}$, где $n = 2, 3, 5$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Синтез и структура висмутсодержащих оксохлоридов состава $\text{BiSr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ и $\text{BiCa}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ с температурой плавления 850 и 910 °С соответственно исследованы в [179]. Синтез этих соединений осуществлен по реакции взаимодействия трихлорида висмута с оксидами стронция или кальция, а монокристаллы получены в результате охлаждения расплава, предварительно нагретого на 30 °С выше температуры плавления. Полученные соединения изоструктурны друг другу, имеют ромбическую сингонию с параметрами кристаллической решетки соответственно: $a = 6,687$ и $6,383$, $b = 11,4618$ и $10,803$, $c = 11,565$ и $11,422$ Å; $Z = 4$, пр. гр. $Pnma$. В структуре $\text{BiSr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ имеет место чередование слоев из атомов Sr, Cl, O и смешанных слоев из Bi, Sr, Cl и O вдоль $[010]$. В слоях первого типа стронций связан с тремя атомами O (расстояния Sr–O равны 2,404—2,557 Å) и пятью атомами Cl (расстояния Sr–Cl 3,010—3,394 Å). В смешанных слоях стронций связан с тремя атомами O и шестью атомами Cl (длины связей Sr–O равны 2,419—2,505, Sr–Cl 2,932—2,796 Å). Атомы

висмута связаны с тремя атомами О и двумя атомами Cl. Длины связей Bi–O равны 2,062—2,071 Å, а Bi–Cl 3,472 Å. В этом разделе более подробно рассмотрены хлориды висмута, поскольку данные соединения наиболее широко используются в синтезе висмутосодержащих материалов.

Трихлорид висмута BiCl_3 ($M = 315,34$) представляет собой бесцветные гигроскопические кристаллы, растворимые в минеральных кислотах, этаноле, ацетоне, эфире. При возгонке на воздухе вследствие гидролиза под действием влаги воздуха образуется BiOCl . Как свидетельствует диаграмма $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--HCl}$ (см. рис. 3.3), из концентрированных солянокислых растворов трихлорид висмута может быть выкристаллизован в виде моногидрата.

Согласно монографии Карякина и Ангелова [43], кристаллогидрат состава $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предложено получать растворением оксида висмута в соляной кислоте по уравнению



Полученный раствор упаривают при 75—85 °С до образования пленки кристаллов, и при охлаждении выпадают кристаллы $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В монографии Сингаловского [180] для получения трихлорида висмута металлический висмут растворяют в соляной кислоте с концентрацией 12,5 моль/л при добавлении для ускорения процесса растворения концентрированной (14,9 моль/л) азотной кислоты с последующим упариванием раствора и кристаллизацией продукта. Как следует из монографии Швицера [136], трихлорид висмута предложено получать упариванием основного азотно-кислого висмута с концентрированными (12,5 моль/л) растворами соляной кислоты с последующей кристаллизацией продукта.

Безводный трихлорид висмута может быть получен в результате перегонки гидрата трихлорида висмута при 445—447 °С [42, 43], а также в результате нагревания металлического висмута в токе хлора при 450—500 °С [81] по реакции



Кристаллическую и молекулярную структуру хлорида висмута (III), полученного в результате медленной сублимации в вакууме, исследовали Нубург, Озин и Шиманский [181]. Структура BiCl_3 отнесена к орторомбической сингонии, пр. гр. $Pn2_1a$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 7,641$, $b = 9,172$, $c = 6,291$ Å, $V = 440,9$ Å³; $\rho_{\text{эксп}} = 4,75$, $\rho_{\text{выч}} = 4,75$ г·см^{–3}, $Z = 4$. Атом висмута окружен тремя атомами хлора с образованием тригонально-пирамидальных групп с расстояниями Bi–Cl 2,468, 2,513 и 2,518 Å. Он образует также дополнительные более слабые связи с пятью мостиковыми атомами хлора с расстояниями Bi...Cl, равными от 3,216 до 3,450 Å. Геометрия восьмерной координации атома висмута представляет собой тригональную призму с двумя “шапками”. Рентгенографические данные хлорида и некоторых оксохлоридов висмута приведены в табл. 4.21.

Молекулярная структура газообразного трихлорида висмута определена в [182] методом газовой электронографии при температуре сопла испарителя 185 °С. Полученные данные согласуются с моделью симметрии C_{3v} при значениях параметров расстояний Bi—Cl, равных 2,423 Å, и среднем угле ClBiCl, равном 97,3°.

Спектры комбинационного рассеяния газообразного, жидкого и твердого треххлористого висмута, а также спектры резонансной флуоресценции газообразного BiCl исследованы в [183]. Из сравнения спектров твердого треххлористого висмута и его расплава со спектром газообразного продукта следует, что в конденсируемом состоянии, по-видимому, через атомы хлора имеют место сильные взаимодействия между молекулами BiCl₃. При повышении температуры до 700 °С образуются флуоресцирующие молекулы BiCl, которые являются продуктом термической диссоциации трихлорида висмута.

В результате исследования систем LiCl—MCl—BiCl₃ (M = Na, K) в [184, 185] установлено образование соединений состава 3LiBiCl₄·7K₃BiCl₆, которое плавится конгруэнтно при 358 °С, и 7LiBiCl₄·3NaBiCl₄, плавящегося конгруэнтно при 198 °С. Показано [186], что в тройной системе KCl—CsCl—BiCl₃ в разрезе KBiCl₄—CsBiCl₄ образуются два соединения составов 4KBiCl₄·CsBiCl₄ и 2KBiCl₄·3CsBiCl₄, первое из которых конгруэнтно плавится при 148 °С и образует эвтектическую смесь с тетрахлорвисмутатом калия при температуре 144 °С (6 мол. % CsBiCl₄), а второе соединение конгруэнтно плавится при 174 °С и образует эвтектическую смесь с тетрахлорвисмутатом цезия с температурой плавления при 148 °С (77 мол. % CsBiCl₄). В результате исследования разреза KBiCl₄—Cs₃BiCl₆ установлено образование соединений состава KBiCl₄·Cs₃BiCl₆ и KBiCl₄·3Cs₃BiCl₆, которые плавятся инконгруэнтно соответственно при 510 и 580 °С. При исследовании квазибинарных разрезов в тройной системе LiCl—CsCl—BiCl₃ установлено [187], что компоненты системы LiBiCl₄—CsBiCl₄ взаимодействуют с образованием соединения состава 3LiBiCl₄·×2CsBiCl₄, которое плавится конгруэнтно при 320 °С, а в системе LiBiCl₄—Cs₃BiCl₆ образуется соединение состава LiBiCl₄·Cs₃BiCl₆, плавящееся конгруэнтно при 560 °С. При исследовании тройной системы BiCl₃—AlCl₃—NaCl показано [188], что в системе AlCl₃—BiCl₃ образуется соединение состава AlCl₃·BiCl₃ с температурой конгруэнтного плавления при 184 °С, а в системе BiCl₃—NaCl — соединения состава NaBiCl₄, плавящегося конгруэнтно при 243 °С.

В результате исследования систем BiCl₃—MCl_n, где M = Ga³⁺, Hg²⁺, Hg⁺, Ag⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, La³⁺, Nd³⁺, C⁴⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺, P³⁺, в [189] показано, что в системе BiCl₃—GaCl₃ образуется соединение состава BiCl₃·GaCl₃, которое плавится конгруэнтно при 162 °С. В системах BiCl₃ с хлоридами магния, кальция, стронция, бария, кадмия, лантана и неодима до 420 °С отсутствует заметная растворимость, а в системах с тетрахлоридами углерода, кремния, германия, олова и PCl₃ диаграмма плавкости относится к типу диаграмм с отсутствием заметной растворимости компонентов в твердом и жидком состояниях. Показано также, что в системах BiCl₃ с HgCl₂

Рентгенографические данные

BiCl ₃ (24–1003)						BiOCl (6–249)					
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>
4,84	80	020	2,012	60	103	7,38	3	001	1,352	3	221
4,54	60	020	1,963	60	240	3,69	16	002	1,336	2	304
4,00	20	<i>ni</i>	1,900	40	232	3,442	100	101	1,299	3	115
3,81	40	200	1,871	80	410	2,753	76	110	1,289	3	322
3,32	100	121	1,849	100	123	2,677	97	108	1,278	6	301
3,23	20	201	1,663	60	332	2,577	10	112	1,266	14	214
3,14	40	002	1,643	40	341	2,457	12	003	1,231	8	310
2,919	100	102	1,615	60	303	2,205	28	112	1,224	7	302
2,859	20	<i>ni</i>	1,603	60	412	2,076	1	103	1,214	2	311
2,757	40	031	1,575	20	233	1,946	34	200	1,200	5	223
2,668	40	221	1,543	20	104	1,881	9	201	1,1745	3	205
2,394	100	022	1,523	40	323	1,833	25	113	1,1672	6	312
2,421	80	202	1,513	60	143	1,720	8	202	1,1246	5	215
2,378	60	230	1,490	20	024	1,694	25	211	1,1218	7	116
2,344	60	212	1,463	80	511,252	1,665	17	104	1,1001	9	313
2,285	100	311	1,442	60	432	1,574	31	212	1,0678	7	321
2,144	80	222	1,418	20	260	1,528	11	203	1,0606	4	304
1,096	60	321	1,377	40	134	1,473	2	005	1,0384	6	206
2,064	60	141	1,335	60	531	1,376	12	220	1,0358	11	322
2,047	40	013									

и AgCl исходные хлориды образуют эвтектику, содержащую 38 мол. % HgCl₂ или 45 мол. % AgCl, плавящуюся соответственно при 190 или 184 °C.

Взаимодействие хлорида висмута с хлоридом индия исследовано в [190] и показано, что эвтектика кристаллизуется при температуре 230 °C, а эвтектическая точка расположена вблизи ординаты хлорида висмута. Твердые растворы на основе хлорида индия в данной системе практически не образуются.

Оксохлориды висмута. Согласно фазовой диаграммы системы Bi₂O₃–BiCl₃ (рис. 4.35), составленной Нургалиевым с соавторами, в этой системе образуются пять промежуточных кристаллических фаз составов BiOCl, Bi₁₂O₁₅Cl₆, Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, Bi₃O₄Cl и Bi₁₂O₁₇Cl₂ [191–193]. При этом показано, что при нагревании в интервале температур 600–900 °C оксохлориды висмута отщепляют трихлорид и переходят в оксохлориды с меньшим содержанием хлорид-ионов по следующей схеме:

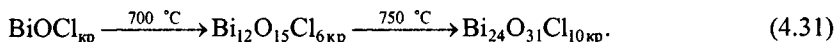


Таблица 4.21

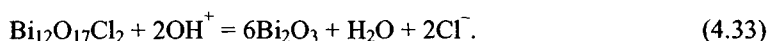
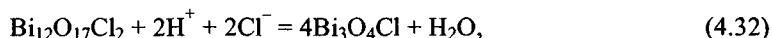
хлоридов висмута

Bi ₁₂ O ₁₅ Cl ₆ (29–237)								
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>hkl</i>
14,467	3	101	3,359	100	604	2,560	5	206
12,305	10	201	3,300	4	1201	2,551	6	1502, 913
10,133	10	400, 301	3,275	6	412, 611	2,536	8	614, 306
7,606	5	102	3,183	3	512	2,352	2	415
7,233	11	202, 501	3,075	23	810, 1301	2,319	5	1404
6,718	12	302	2,961	84	413, 405	2,300	3	806
6,192	12	601	2,892	26	513	2,274	2	1603
6,153	12	402	2,858	11	812, 1401	2,268	2	1014
5,599	4	502	2,826	9	1203	2,239	3	906
5,424	2	701	2,814	8	613	2,231	2	715
5,066	7	800, 602	2,800	8	1004	2,228	3	1801
4,822	2	303	2,754	43	1011	2,216	2	1504, 107
4,600	10	403	2,744	35	912	2,199	4	207
4,354	3	503	2,730	19	713	2,183	2	307, 815
3,737	9	111, 011 ⁺	2,712	24	215, 1402	2,177	3	1006
3,691	19	211	2,662	3	1501, 1303	2,165	2	1703
3,614	9	410, 803 ⁺	2,642	17	813	2,135	2	216
3,585	2	1101	2,629	14	1111, 1012	2,130	2	1512
3,494	2	504	2,576	4	106, 006	2,121	2	316
3,378	62	1200						

Оксохлориды висмута состава BiOCl, Bi₂₄O₃₁Cl₁₀, Bi₃O₄Cl и Bi₁₂O₁₇Cl₂ синтезированы также в гидротермальных условиях. При этом в качестве исходной шихты использовали предварительно полученный отжигом в вакуумированных кварцевых ампулах мелкокристаллический порошок состава Bi₁₂O₁₇Cl₂, а растворителями являлись водные растворы соляной кислоты, хлоридов аммония, лития или калия различных концентраций и их смеси [193]. Диаграмма полей кристаллизации оксохлоридов висмута различного состава в координатах *m*_{Cl}–pH, где *m*_{Cl} — концентрация хлорид-ионов в исходном растворе, выраженная в моль/1000 г H₂O, приведена на рис. 4.36. Показано, что фаза I — BiOCl — кристаллизуется в кислых и слабокислых растворах в виде тонких, прозрачных, бесцветных пластинок, фаза III — Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ — представляет собой мелкие игольчатые или удлиненно-призматические бледно-желтые кристаллы, фаза IV — Bi₃O₄Cl — мелкие бесцветные кристаллические сrostки из тонких пластинок, а фаза V — Bi₁₂O₁₇Cl₂ — мелкие желтые агрегаты. При этом отмечено, что в области pH > 8 и низких концентраций хлорид-ионов кристаллизуется фаза VI — α-Bi₂O₃ в виде отдельных мелких кристаллов желтого цвета, а фаза II — Bi₁₂O₁₅Cl₆ в условиях проведенных экспериментов не обнаружена.

Bi ₃ O ₄ Cl (36–760)						Bi ₁₂ O ₁₇ Cl ₂			Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀		
<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₁	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i> / <i>l</i> ₁	<i>hkl</i>
9,31	20	200	1,94893	1	222	17,67	1	002	12,26	10	201
4,646	10	400	1,83959	1	721	8,793	3	004	10,10	10	400, 301
4,171	20	310	1,81898	1	721	5,875	3	006	7,225	11	202, 501
4,004	20	011	1,79887	3	303	4,405	3	008	6,171	12	601
3,7077	70	211	1,79034	3	820	3,824	5	111	5,052	7	800, 602
3,6583	20	211	1,77282	5	213	3,660	5	113	4,59	10	403
3,0998	20	600	1,75696	1	213	3,379	30	115	3,704	19	211
3,0634	90	411	1,69658	5	10,11	3,056	100	117	3,607	9	410, 803
3,0079	100	411	1,67231	3	431	2,934	20	0012	3,365	62	1200
2,8466	50	002	1,66254	5	413(431)	2,744	10	119	3,345	100	604
2,8249	50	020	1,56492	1	132	2,722	80	200(020)	3,290	4	1201
2,7429	5	202	1,52680	1	332	2,515	3	0014	3,273	6	412, 611
2,7023	5	220	1,50332	1	822	2,414	3	212	3,078	3	810, 1301
2,5081	10	121				2,001	3	2110	2,962	84	413, 405
2,5014	10	121				1,994	5	2012	2,855	11	812, 1401
2,3994	1	402				1,924	20	220	2,837	9	1203
2,3678	1	312				1,847	3	2014	2,818	8	613
2,3285	5	321				1,706	3	307	2,792	8	1004
2,3208	10	800				1,672	3	315	2,756	43	1011
2,1222	15	602				1,629	5	317	2,716	24	214, 1402
2,0849	20	620				1,575	3	319	2,643	17	813
2,06680	1	602							2,571	4	106, 006
2,00224	25	022							2,553	5	206
									2,526	8	614, 306
									2,313	5	1404
									2,291	3	806

В зависимости от значений pH гидротермальных растворов и концентрации в них хлорид-ионов реакции образования фаз IV и VI из исходной шихты представлены следующим образом [193]:



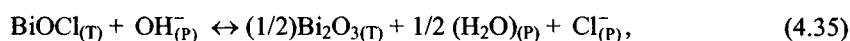
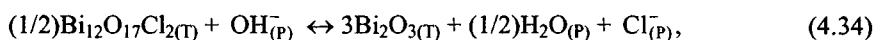
Гидротермальный синтез оксохлоридов висмута по реакции взаимодействия стехиометрических количеств оксида висмута и BiOCl в платиновой ампуле исследован также в [194]. Растворителем являлась чистая вода. Показано, что образование соединения состава Bi₁₂O₁₇Cl₂ имеет место при 350–400 °С, соединения состава Bi₃O₄Cl — при 530 °С, а Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ — в области температур 350–450 °С. Кроме

Окончание табл. 4.21

Bi ₄ O ₅ Cl ₂						(BiO) ₂ (OH)Cl					
d, Å	I/I ₁	hkl	d, Å	I/I ₁	hkl	d, Å	I/I ₁	hkl	d, Å	I/I ₁	hkl
12,26	10	201	2,643	17	813	7,615	50	001	1,345	10	{ 220 204 221
10,10	10	400, 301	2,571	4	106, 006	3,789	15	002			
7,225	11	202,501	2,553	5	206	3,410	90	{ 101			
6,171	12	601	2,526	8	614,306	2,693	100	{ 110	1,33	5	{ 115
5,052	7	800 602	2,313	5	1404			{ 102	1,26	15	{ 222 214 301
4,59	10	403	2,291	3	806			{ 111			
3,704	19	211	2,268	2	1014	2,525	20	003			
3,607	9	410 803	2,223	3	1412	2,195	15	112			
3,365	62	1200	2,194	4	209	2,1	5	103			
3,345	100	604				1,904	20	{ 200			
3,290	4	1201				1,852	20	{ 201			
3,273	6	412 611						{ 113			
3,078	3	810 1301						{ 202			
2,962	84	413 405				1,696	15	104			
2,855	11	812 1401				1,660	20	211			
2,837	9	1203				1,558	15	{ 212			
2,818	8	613				1,523	10	{ 203			
2,792	8	1004						005			
2,756	43	1011						1,405	5	105	
2,716	24	214 1402									

того, в данной системе при молярном отношении Bi_2O_3 и BiOCl , равном 1 : 2,025, обнаружено образование при 540 °С соединения состава $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, которое представляет собой белые столбчатые кристаллы.

Тейлором и Лопатой [195] исследованы взаимные превращения твердых $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$, BiOCl и фазы, идентифицированной как $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$, в водных хлоридных растворах при 25 °С. Рассчитаны константы равновесия реакций $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$, BiOCl и $(\text{BiO})_2(\text{OH})\text{Cl}$:



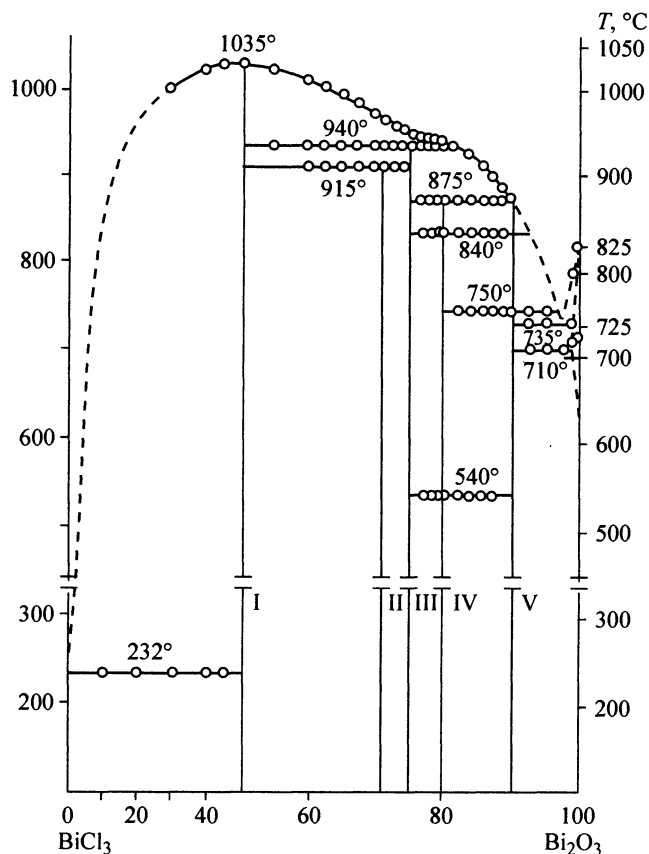
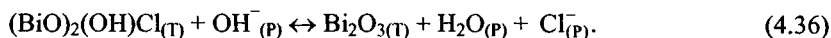


Рис. 4.35. Фазовая диаграмма T — x системы BiCl_3 — Bi_2O_3 [182].



Константы равновесия K этих превращений выражены через отношение активностей участвующих в процессах анионов $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, и логарифмы их соответственно равны $0,56 \pm 0,20$, $3,13 \pm 0,04$ и $1,5 \pm 0,4$, причем две последние величины относятся к метастабильным равновесиям.

Риттнером и Опперманном с использованием метода падающей ампулы при 298 К измерены теплоты растворения твердых фаз состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \frac{\gamma}{2}\text{Cl}_\gamma$, где $0 \leq \gamma \leq 2$ системы Bi_2O_3 — BiCl_3 в растворе соляной кислоты [196]. На основе экспериментально полученных значений для теплот растворения и литературных данных для теплот образования Bi_2O_3 , HCl и H_2O определены стандартные теплоты образования

следующих оксохлоридов висмута, ккал/моль: $\text{Bi}_2\text{O}_{2,833}\text{Cl}_{0,333}$ — $148,1 \pm 1,2$; $\text{Bi}_2\text{O}_{2,666}\text{Cl}_{0,666}$ — $156,2 \pm 1,2$; $\text{Bi}_2\text{O}_{2,583}\text{Cl}_{0,833}$ — $159,0 \pm 1,2$; $\text{Bi}_2\text{O}_{2,500}\text{Cl}_{1,000}$ — $165,2 \pm 1,3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ — $184 \pm 1,5$.

Из оксохлоридов висмута наиболее широко исследован висмута оксохлорид BiOCl ($M = 260,432$), который представляет собой бесцветный кристаллический порошок, очень слабо растворимый в воде ($8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и хорошо растворимый в минеральных кислотах. В природе BiOCl представляет собой минерал бисмоклит. Оксохлорид висмута при 1035°C может быть расплавлен в запаянной ампуле под давлением. При нагревании на воздухе или инертной атмосфере при обычном давлении он, начиная с $\sim 720^\circ\text{C}$, диссоциирует с улетучиванием хлорида и образованием оксохлоридов, в которых отношение висмута к хлориду значительно больше единицы, вплоть до оксида [120].

Оксохлорид висмута применяют как перламутровый компонент косметических средств, как наполнитель при получении полимера для кровеносных сосудов, рентгеноконтрастных композиций, в качестве катализаторов окисления метана в углеводороды с большой молекулярной массой. Наряду с другими оксогалогенидами BiOHal ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) он относится к необычному классу полупроводников со слоистой структурой, благодаря высокой фотохимической активности может быть использован при получении светочувствительных фотографических слоев с бессеребряным проявлением изображений, а также в качестве активного компонента фотоэлектрохимических систем преобразования световой энергии в электрическую.

Основным способом синтеза оксохлорида висмута, как и других оксогалогенидов, является процесс растворения оксида висмута в соответствующей галогеноводородной кислоте с последующим разбавлением полученного раствора (в 10—25 раз) водой с образованием в результате гидролиза оксогалогенида висмута по реакции



В производственных условиях оксогалогениды висмута синтезируют обычно в результате гидролиза раствора нитрата висмута в присутствии соответствующих галогенид-ионов, как правило, галогенидов щелочных металлов. При этом отмечается, что выход висмута в конечный продукт зависит как от концентрации ионов водорода, так и галогенид-ионов в растворе, а снижение степени извлечения висмута в осадок с увеличением концентрации галогенид-ионов в растворе связано с образованием анионных галогенид-

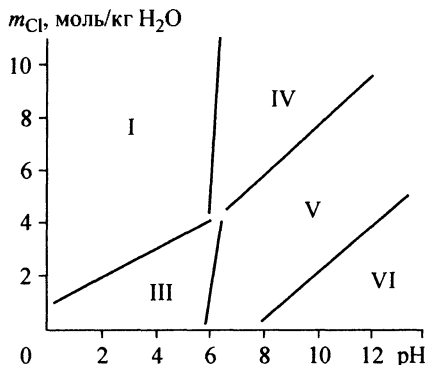


Рис. 4.36. Поля кристаллизации оксохлоридов висмута при 400°C [193].

содержащих комплексов висмута. В [197] показано, что при синтезе оксохлорида висмута из нитратных растворов очистка висмута от свинца может быть достигнута при осаждении оксохлорида висмута добавлением к раствору его нитрата стехиометрических количеств концентрированной соляной кислоты.

Кристаллическая структура BiOCl исследована в [198, 199]. Каждый атом висмута координирован к четырем атомам кислорода и четырем атомам хлора с расстояниями, равными соответственно 2,316 и 3,059 Å, так что образует декаэдр. Декаэдры образуют друг с другом бесконечные слои посредством общей O–Cl связи вдоль осей a и b [199]. Кристаллографические характеристики некоторых оксохлоридов висмута приведены в табл. 4.22.

Инфракрасные спектры комбинационного рассеяния BiOCl исследованы в [200, 201]. В соответствии с пространственной гр. $D_{4h}7$ в ИК-спектрах оксохлорида висмута наблюдаются четыре полосы в области 524, 289, 185 и 102 см^{-1} [200]. Рулмонтом измерены спектры КР ориентированного монокристалла BiOCl и выполнено отнесение наблюдаемых полос в рамках фактора группового анализа ($T = A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 3E_u + 3A_{2u}$) [201]. Из шести формально активных в КР-спектре колебаний наблюдаются только четыре: 59,5 см^{-1} E_g (смещения атомов Bi, O, Cl); 144,5 см^{-1} A_{1g} (Bi, Cl); 150 см^{-1} E_g (Bi, O, Cl) и 201,5 см^{-1} A_{1g} (Bi, Cl).

Кристаллическая структура $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ ($M = 2960,5$) исследована Хопфгартенем [202]. Синтез соединения осуществляли взаимодействием Bi_2O_3 с BiOCl при 860 °С. Это соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 40,532$, $b = 3,8688$ и $c = 15,487$ Å, $\rho_{\text{изм}} = 8,14$, $\rho_{\text{выч}} = 8,10$ г·см⁻³, $Z = 4$, пр. гр. $Pnma$. В структуре имеются двенадцать кристаллически независимых атомов висмута, одиннадцать из которых характеризуются плоской квадратной координацией из четырех атомов О, дополняющихся неподеленной электронной парой атома висмута до квадратной пирамиды. Двенадцатый атом висмута имеет в ближайшем окружении

Таблица 4.22

Кристаллографические характеристики некоторых оксохлоридов висмута

Соединение	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				Z	Плотность, г·см ⁻³		Литература
			a , Å	b , Å	c , Å	угол, град.		$\rho_{\text{изм}}$	$\rho_{\text{выч}}$	
BiOCl	Тетрагональная	$P4/nmm$	3,8870		7,3540		4	7,9	7,784	[199]
$\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$	Ромбическая	$Pnma$	40,532	3,8688	15,487		4	8,14	8,10	[202]
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	»	$Pnma$	40,532	3,8688	15,487					[194]
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$	Моноклинная		18,57	5,640	5,691	$\beta = 91,50$	4	7,95	8,09	[192]
$\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$	Тетрагональная		5,443		35,20		2	9,04	9,08	[192]
$(\text{BiO})_2(\text{OH})\text{Cl}$	»		3,808		7,578					[195]

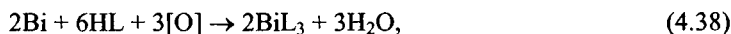
пять расположенных по одну сторону от него атомов кислорода. Неподеленная пара электронов атома висмута дополняет эту координацию до искаженной октаэдрической. Пирамиды вокруг атома висмута соединяются ребрами в цепи, которые связаны через общие вершины с дополнительными пирамидами и октаэдрами в слое состава $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}]_4^{6+}$, которые параллельны оси b . Между слоями располагаются колонки тригональных призм с атомами хлора в вершинах. При этом атомы хлора практически не входят в координацию атома висмута. Межатомные расстояния в $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ составляют: $\text{Bi}-\text{O}$ 2,03—2,69 и $\text{Bi}-\text{Cl}$ 3,05—3,20 Å.

4.9. Висмуторганические соединения

Висмуторганические соединения широко используются в медицине в качестве лекарственных и антисептических средств. Наряду с медициной, органические соединения висмута (ацетаты, тартраты, цитраты, оксалаты и др.) предложено использовать в процессе получения полимеров, в качестве светочувствительных компонентов фотослоев, предшественников при синтезе мелкокристаллического оксида висмута, высокотемпературных сверхпроводящих материалов, сложных висмутсодержащих оксидов (Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2MoO_6 и др.) для сегнетоэлектрических материалов и катализаторов. Использование данных соединений позволяет существенно сократить время термообработки, снизить температуру синтеза материалов и улучшить их качество. Для синтеза висмутсодержащих сверхпроводящих, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов предложено также использовать алкоголяты и бета-дикетонаты висмута. Методом осаждения данных соединений из газовой фазы получают висмутсодержащие оксидные пленки. В [203] отмечается, что карбоксилаты висмута имеют существенное преимущество перед алкоголятами и другими висмуторганическими соединениями при получении из них оксидных пленок методом осаждения из газовой фазы. Синтез различных висмутсодержащих материалов из висмуторганических соединений более подробно рассмотрен в главе 5.4.

4.9.1. Карбоксилаты висмута

Карбоксилаты висмута могут быть синтезированы с использованием реакции окисления висмута:



где HL — одноосновная алифатическая карбоновая кислота.

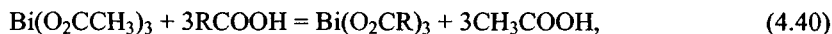
Как отмечено в обзорной статье Писаревского и Мартыненко [204], по данной реакции с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха получены формиат и ацетат висмута. Ацетат висмута получен также при использовании в качестве окислителя перекиси водорода [205]. Предложен способ получения карбоксилатов из металлического висмута, основанный на нагревании безводной смеси, содержащей карбоновую кислоту C_2 – C_{20} , избыток висмута, восстановитель (гидразин) и безводный разбавитель (лигроин) при температуре 80–130 °C [206].

Разработаны способы синтеза карбоксилатов по реакции взаимодействия оксида висмута с соответствующей карбоновой кислотой:



При этом выделяющуюся в ходе реакции воду удаляют путем отгонки в виде азеотропной смеси с растворителем или связывают ее введением дополнительных реагентов. По данной реакции синтезированы формиат, ацетат, пропионат, монохлорацетат, трифторацетат, каприлат, лаурат, пальминат, бегенат и олеат висмута. При этом в качестве исходного соединения наряду с оксидом использовались оксогидроксид и оксокарбонат висмута [204].

Исследованы методы синтеза карбоксилатов висмута по реакции взаимодействия ацетата висмута с карбоновой кислотой



где $R = C_2H_5$; $CH_3CH_2CH_2$; $(CH_3)_2CH$; $CH_3CH_2CH_2CH_2$; $(CH_3)_2CHCH_2$; $(CH_3)_3C$; $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$ [203]. Преимуществами этого метода являются доступность реагентов, а также возможность отгонки уксусной кислоты в процессе реакции.

Наряду с перечисленными выше методами показана возможность синтеза карбоксилатов висмута по реакции обмена лигандов с участием производных слабых или летучих кислот, по реакции обмена галогенидов висмута с карбоксилатами щелочных металлов в неводных средах, а также с использованием водного раствора нитрата висмута при синтезе высших карбоновых кислот [204].

Последний метод представляет интерес с практической точки зрения, так как синтез соединений висмута в промышленности осуществляют обычно в результате их осаждения из висмутосодержащих нитратных растворов. Однако при взаимодействии водного раствора нитрата висмута с низшими карбоксилатами щелочных металлов в присутствии маннита или глицерина [204, 207] образуются основные карбоксилаты состава $OBiOOCR$. В случае высших карбоновых кислот — лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, а также олеиновой и линолевой в водно-глицериновой среде синтезированы средние карбоксилаты состава $Bi(O_2CR)_3$ [204].

Никитина и Максимова [208] синтезировали средние соли олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот по реакции взаимодействия натриевых солей жирных

кислот и раствора нитрата висмута в водно-глицериновой смеси. Так, олеат висмута был синтезирован добавлением к предварительно нейтрализованному гидроксидом натрия раствору олеиновой кислоты в этаноле раствора пентагидрата нитрата висмута в смеси глицерина и воды с последующими отделением осадка фильтрацией, его промывкой водой, этанолом и сушкой при 105 °С. При синтезе олеата висмута по реакции взаимодействия олеиновой кислоты и оксида висмута показана возможность синтеза продукта в виде как нейтральной соли, так и основного состава $\text{Bi}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_2(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)$.

н-Валериат и н-капроноат висмута (III) представляют собой вязкие бесцветные жидкости, а остальные карбоксилаты — кристаллические вещества. Карбоксилаты висмута устойчивы на воздухе, растворимы в одноименных карбоновых кислотах, а также в органических растворителях (бензол, хлороформ). В минеральных кислотах растворяются с разложением, а в воде подвергаются гидролизу [203]. Данные по термической устойчивости карбоксилатов висмута приведены в табл. 4.23, термограммы формиата, ацетата и пивалата висмута — на рис. 4.37. Из рисунка следует, что ацетат и формиат висмута устойчивы до 200 °С, в то время как пивалат устойчив до 400 °С.

На основании данных ИК-спектроскопических исследований в работе [203] сделан вывод о том, что карбоксилаты висмута имеют полимерную структуру, в которой карбоксильные группы являются мостиковыми.

Рентгеноструктурные исследования комплексов висмута с карбоксилатами проведены для формиата $\text{Bi}(\text{OOCH})_3$ [209], двойного формиата висмута и калия $\text{K}_2\text{Bi}(\text{OOCH})_5$ [210], ацетата $\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$ [211, 212], аддуктов ацетата висмута с тиомочевинной $\text{Bi}_2(\text{OOCCH}_3)_6 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ [213], пивалата $\text{Bi}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_3)_3$ [204], гидрата оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и его ассоциата с щавелевой кислотой $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [214], маллата моногидрата $\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тартрата тригидрата $\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2] \times \times [\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [215], аммония аквабистартратовисмута гидрата $\text{NH}_4[\text{Bi}(\text{tart})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [216], аммонийной и калиевой форм цитрата висмута $[(\text{NH}_4) \times \times \text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [217] и $\text{KBi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [218], $\text{KNH}_4[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 2,4$) [219], $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$ [220], а также оксокарбоксилатов висмута [221, 222]. Кристаллографические и рентгенографические характеристики некоторых из них приведены в табл. 4.24 и 4.25.

Формиат висмута (молекулярная масса 344,053) представляет собой бесцветные удлиненно-призматические кристаллы плотностью 4,36 г·см⁻³. Его синтезируют обычно по реакции взаимодействия оксида висмута с 40%-й муравьиной кислотой при кипячении реакционной смеси с обратным холодильником в течение 0,5 ч, фильтрации смеси и медленном охлаждении раствора до комнатной температуры [209]. В [203] формиат висмута получали взаимодействием ацетата висмута и муравьиной кислоты: 5 г ацетата висмута и 200 мл муравьиной кислоты нагревали с

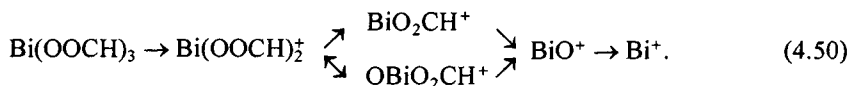
Таблица 4.23

Некоторые характеристики карбоксилатов висмута [204]

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип(субл)}, ^\circ\text{C}$ (P , мм рт. ст.)	$T_{термолиза}, ^\circ\text{C}$ (N_2 , 1 атм)
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CH})_3$	Разлагается	Разлагается	200–220
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$	»	200–210 (0,05)	290–350
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3$	164	160–170 (0,05)	400–450
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_3$	Жидкость	200–210 (0,05)	260–360
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3$	»	200–210 (0,05)	
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_3$	Аморфный	210–220 (0,05)	
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3)_3$	78–82		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_3$	81–84		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3)_3$	82		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)_3$	90		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3)_3$	94–95		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	186–189		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCHBr})_3$	183–185		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_3$	195		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCCl})_3$	151		
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_3$	165	190–200 (0,05)	290–360
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3$	89	180–190 (0,05)	260–360
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	124	170–180	300–360
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$	Жидкость	190–200 (0,05)	260–360
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$	80–81	180–190 (0,05)	270–350

обратным холодильником в течение 2 ч, и после охлаждения раствора выпавшие кристаллы продукта отфильтровывали и сушили.

Согласно данным Гаттова и Сартера [223], при нагревании формиата висмута до 157°C он превращается в оксоформиат состава $\text{BiO}[\text{O}_2\text{CH}]$, а при 345°C — в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. На основании масс-спектрометрических исследований авторы [223] предложили следующую последовательность фрагментации формиата висмута:



Формиат висмута практически не растворим в концентрированных растворах муравьиной кислоты, а кривая растворимости проходит через максимум [224]. С разбавлением растворов до ~9 мас. % HCOOH при 25°C и до ~19,4 мас. % при 50°C растворимость формиата висмута постепенно возрастает и составляет соответственно 0,38 и 0,75 мас. % $\text{Bi}(\text{HCO}_2)_3$. При дальнейшем разбавлении содержание висмута в растворе снижается вследствие гидролиза формиата висмута до BiOHCO_2 . Рентгенографические характеристики формиата и оксоформиата висмута приведены в табл. 4.25. В [225] показано, что растворимость формиата висмута в растворах му-

равниной кислоты с увеличением в них концентрации формиата калия возрастает и достигает 5—6 мас. %. При этом установлено, что в системе $\text{KHCOO}-\text{Bi}(\text{HCOO})_3-\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С кристаллизуются две твердые фазы $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ и $\text{K}_2[\text{Bi}(\text{HCOO})_5]$ [225], а в системе $\text{Cu}(\text{HCOO})_2-\text{Bi}(\text{HCOO})_3-\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ и $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [226].

Из рентгеноструктурных исследований формиата висмута следует, что он имеет слоистую структуру полимерного характера, а координационное число висмута в данном соединении равно 9. В кристаллической структуре $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ каждый атом висмута связан с тремя атомами кислорода, а расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ расположены в трех интервалах: 2,34—2,40, 2,49—2,56 и 2,75—2,79 Å. Координационный полиэдр висмута можно представить как слегка искаженный октаэдр. Через атомы С формиатных групп октаэдры BiO_6 соединяются друг с другом, образуя бесконечные слои $[\text{Bi}(\text{HCOO})_3]_n$. Структура содержит три независимые формиатные группы, расстояния $\text{C}-\text{O}$ в которых находятся в пределах 1,19—1,28 и 1,27—1,32 Å, а углы $\text{O}'\text{CO}''$ изменяются в пределах 115—125°. Проекция структуры кристаллов $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ вдоль оси [110] приведена на рис. 4.38.

В отличие от структуры формиата висмута, представляющей собой полимерное строение, комплексный формиат состава $\text{K}_2[\text{Bi}(\text{HCOO})_5]$ представляет собой островную структуру, в которой атом висмута окружен десятью атомами кислорода, а все формиатные группы замыкаются в металлоциклы [210]. В структуре двойного формиата висмута и калия все пять групп HCOO присоединены к атому Bi бидентантно, образуя пятичленные циклы, а координационное число Bi^{3+} равно 10. Одна из групп

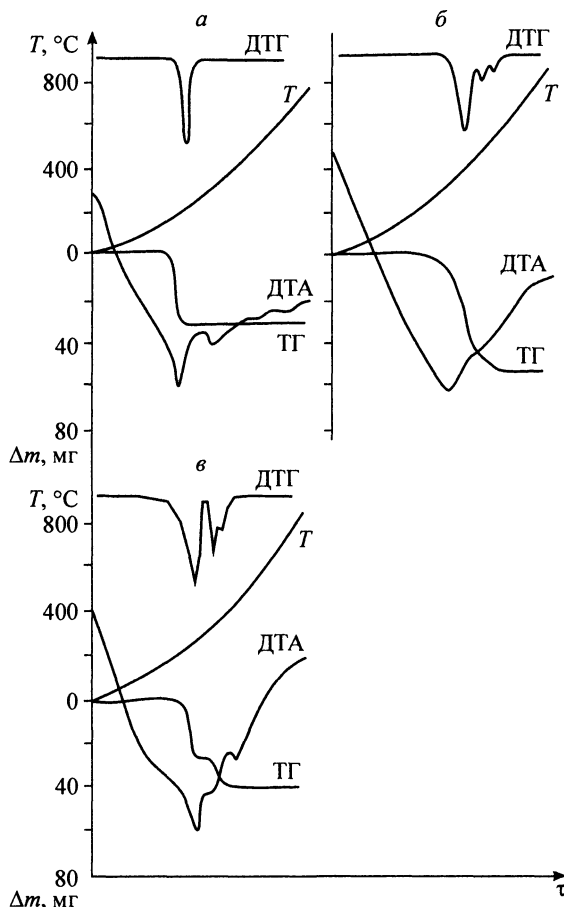


Рис. 4.37. Термический анализ карбоксилатов висмута в атмосфере азота: формиат (а), ацетат (б), пивалат (в) [203].

Таблица 4.24

Кристаллографические характеристики карбоксилатов висмута

Соединение	Литература	Сингония	Пространственная группа	$a, b, c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	$V, \text{Å}^3$	Z	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$
								г·см^{-3}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CH})_3$	[209]	Тригональная	$R\bar{3}m$	$a = 10,566$ $c = 4,1193$		328	3	4,36	4,30
$\text{K}_2\text{Bi}(\text{O}_2\text{CH})_5$	[210]	Моноклинная	$C2/c$	$a = 7,984$ $b = 11,875$ $c = 12,234$	$\beta = 94,47$	1156	4		2,94
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$	[211]	»	$P2_1/c$	$a = 12,082$ $b = 10,858$ $c = 7,348$	$\beta = 105,83$	927	4	2,79	2,765
	[212]	»	$P2_1/c$	$a = 12,105$ $b = 10,882$ $c = 7,316$	$\beta = 105,79$		4	2,58	
$\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6 \times \times 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[213]	Триклинная	$P1$	$a = 11,450$ $b = 11,553$ $c = 11,885$	$\alpha = 95,44$ $\beta = 91,45$ $\gamma = 85,00$	1557	2	2,154	2,170
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3 \times \times 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	[213]	Моноклинная	$P2_1/n$	$a = 8,437$ $b = 15,065$ $c = 15,843$	$\beta = 94,00$	2009	4	2,04	2,033
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3$	[204]	Триклинная	$P1$	$a = 16,22$ $b = 23,32$ $c = 34,38$	$\alpha = 71,08$ $\beta = 86,41$ $\gamma = 83,62$	12220	24		1,669
$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	[214]	»	$P1$ или $P1$	$a = 9,43$ $b = 9,18$ $c = 11,17$	$\alpha = 78,3$ $\beta = 101,0$ $\gamma = 73,7$	876,3	2	3,06	3,04
$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	[214]	Моноклинная	$P2_1/c$	$a = 9,77$ $b = 8,20$ $c = 10,23$	$\beta = 99,6$	808,0	4	3,17	3,17
$\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[215]	Тригональная	$P3_121$	$a = 9,96$ $b = 9,96$ $c = 11,67$	$\gamma = 120$	1003	6		3,535
$\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH}) \times \times \text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2] \times \times [\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH} \times \times (\text{OH})\text{CO}_2\text{H}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[215]	Орторомбическая	$P2_12_12_1$	$a = 7,48$ $b = 10,87$ $c = 17,62$		1432	4		2,598
$\text{NH}_4[\text{Bi}(\text{tart})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	[216]	»	$P2_12_12_1$	$a = 7,4712$ $b = 10,856$ $c = 17,609$		1428,2	4	2,65	2,599
$[(\text{NH}_4)\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \times \times 2\text{H}_2\text{O}$	[217]	Моноклинная	$C2/c$	$a = 16,805$ $b = 12,544$ $c = 10,401$	$\beta = 91,27$	2192	8		2,734

Окончание табл. 4.24

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{KBi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[218]	Моноклинная	$P2_1/n$	$a = 10,924$ $b = 15,280$ $c = 14,967$	$\beta = 105,48$	2408	8		2,705
$\text{KNH}_4[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2 \times (\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	[219]	»	$C2/c$	$a = 16,860$ $b = 12,395$ $c = 10,328$	$\beta = 91,79$	2157,2	8	2,83	2,81
$\text{KNH}_4[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2] \times (\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	[219]	»	$P2_1/n$	$a = 10,923$ $b = 15,424$ $c = 15,037$	$\beta = 105,67$	2439,3			
$(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8] \times (\text{H}_2\text{O})_{10}$	[220]	Ромбоэдрическая	$R3$	$a = 17,807$ $b = 17,807$ $c = 31,596$		8684	3		2,605
$\text{BiO} \cdot \text{OOCH}$	[221]	Тетрагональная	$P4/nmm$	$a = 3,89$ $c = 10,16$		154		6,0	5,82
$\text{BiO} \cdot \text{OOCCH}_3$	[221]	»	$P4/nmm$	$a = 3,97$ $c = 12,68$		200		4,7	4,72
	[221]	Моноклинная	$P2/n$	$a = 3,967$ $b = 12,68$ $c = 3,967$	$\beta = 90,16$			4,7	4,72
	[222]	»	$P2/n$	$a = 3,957$ $b = 12,666$ $c = 3,970$	$\beta = 90,20$		2		4,72
$\text{BiO} \cdot \text{OOCCH}_2\text{H}_5$	[221]	Тетрагональная	$P4/nmm$	$a = 3,89$ $c = 14,92$		225		4,1	4,40
$\text{BiO} \cdot \text{OOCCH}_2\text{H}_7$	[221]	»	$P4/nmm$	$a = 3,9$ $c = 17,4$		264		3,7	3,93
$\text{BiO} \cdot \text{OOCCH}_2\text{H}_9$	[221]	»	$P4/nmm$	$a = 3,9$ $c = 20,0$		304		—	3,56

HCOO координирована симметрично (расстояние $\text{Bi}-\text{O}$ равно 2,59 Å), а четыре других связаны с атомом висмута асимметрично (расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ равны 2,47, 2,62 и 2,53, 2,73 Å). Изолированные анионы $\text{Bi}(\text{OOCH})_3^{2-}$ образуют двухслойную шаровую упаковку (слои параллельны (001)), в пустотах которой размещаются катионы K (расстояния $\text{K}-\text{O}$ изменяются в пределах 2,76—3,00 Å), а координационное число атома калия равно 8.

Висмут оксоформат $\text{BiO}(\text{O}_2\text{CH})$ (молекулярная масса 269,997) представляет собой бесцветные кристаллы, плохо растворимые в муравьиной кислоте и нерастворимые в обычных растворителях. На воздухе реагирует уже при комнатной температуре с кислородом воздуха по реакции

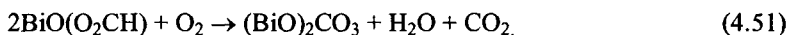


Таблица 4.25

Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей некоторых карбоксилатов Bi

BiO·OOCH [224]		Bi(HCOO) ₃ (35–940) [224]		K ₂ [Bi(HCOO) ₃] (35–937) [225]				Bi(OOCCH ₃) ₃ [211]						BiO·OOCH ₃ (14–800) [221]		
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
3,655	58	5,867	12	6,810	13	2,281	25	11,54	100	100	2,562	5	420	12,8	60	001
3,095	100	5,356	96	6,707	11	2,265	42	7,847	40	110	2,550	5	412	6,33	20	002
2,751	44	3,778	14	6,308	6	2,259	30	5,851	15	111	2,475	5	331	3,78	80	101
2,660	39	3,058	95	6,151	100	2,194	4	5,786	95	200	2,324	45	500	3,38	100	102
2,557	22	2,931	11	5,680	4	1,983	5	5,112	30	210	2,305	5	431	3,15	20	004
2,553	20	2,660	100	5,372	6	1,845	4	4,912	10	120	2,272	25	510	2,90	80	103
2,092	14	2,214	5	4,230	5	1,731	16	4,866	10	111	2,240	10	502	2,81	80	110
1,950	11	2,168	13	3,786	3	1,570	10	3,877	80	300	2,227	5	123	2,74	80	111
1,713	6	2,008	94	3,585	14			3,766	10	221	2,205	10	521	2,56	40	112
1,649	26	1,877	13	3,480	82			3,739	15	211	2,196	5	512	2,54	20	005
		1,768	70	3,389	5			3,649	10	310	2,180	5	142	2,5	20	–
		1,675	4	3,320	63			3,481	5	112	2,130	5	322	2,48	20	104
		1,598	9	3,302	5			3,472	5	202	2,034	5	250	2,335	15	113
				3,143	5			3,360	15	012	2,013	5	511	1,404	40	–
				2,663	4			3,208	20	131	2,006	5	531	1,399	40	220
								3,057	5	302	1,978	10	611	1,255	60	–
								3,040	5	122	1,955	15	530	1,252	60	310
								2,920	20	222	1,935	25	600			
								2,904	70	400	1,910	5	513			
								2,806	25	410	1,885	10	442			
								2,623	10	402	1,733	5	404			

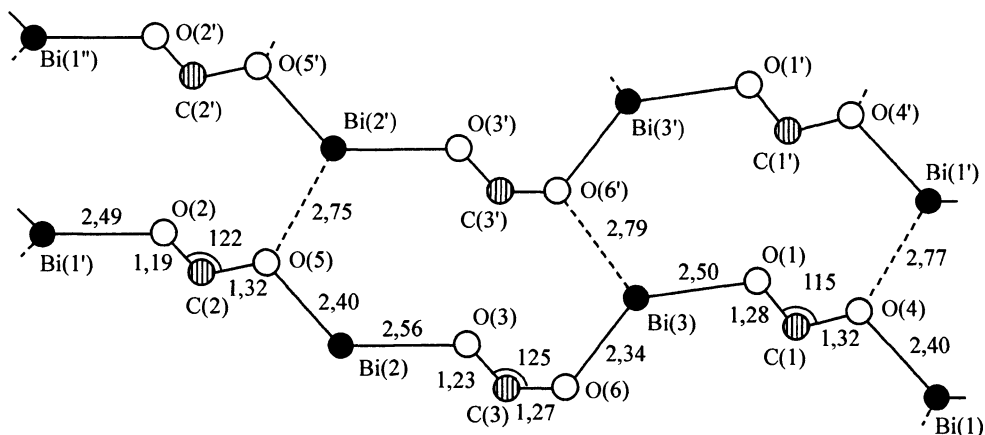


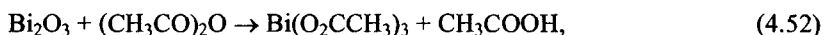
Рис. 4.38. Проекция структуры кристаллов $\text{Bi}(\text{OOCH})_3$ вдоль оси $[110]$, показывающая все связанные атомы в единичной ячейке с указанием значений длин связи и углов. Две цепочки обозначены сплошными линиями, которые соответствуют бесконечным слоям в трехмерной структуре. Плоскости соединены вместе связями $\text{Bi}-\text{O}$, которые обозначены на рисунке пунктирными линиями [209].

При нагревании на воздухе при 350 °С превращается в α - Bi_2O_3 . Оксоформиат висмута может быть осажден в виде белого порошка при добавлении в этанол горячего раствора формиата висмута $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CH})_3$ в концентрированной муравьиной кислоте [223]. Хранить его следует при низкой температуре в атмосфере азота.

По данным Ауривиллиуса [221], структура оксоформиата висмута состоит из двойных слоев $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, между которыми находится двойной слой из ионов O_2CH^- . Рентгенографические и кристаллографические характеристики $\text{BiO}(\text{O}_2\text{CH})$ приведены в табл. 4.24 и 4.25.

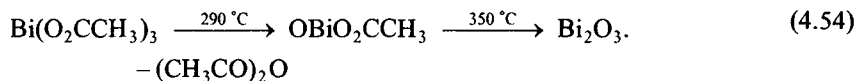
Висмут уксуснокислый (молекулярная масса 386,115) представляет собой блестящие, бесцветные пластинчатые кристаллы плотностью $2,79 \text{ г·см}^{-3}$ [211] (по данным работы [222], $2,58 \text{ г·см}^{-3}$). Он используется при синтезе сверхпроводящих и сегнетоэлектрических материалов, для получения висмутсодержащих оксидных пленок методом газофазного напыления, а также в качестве исходного соединения при синтезе других карбоксилатов висмута или производных *цис*-диолов и *транс*-диолов из алкенов [203, 227].

Висмут уксуснокислый может быть синтезирован из оксида, оксокарбоната или нитрата висмута путем их растворения при нагревании в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты с последующим охлаждением до 0 °С по следующим реакциям [203, 222, 227]:



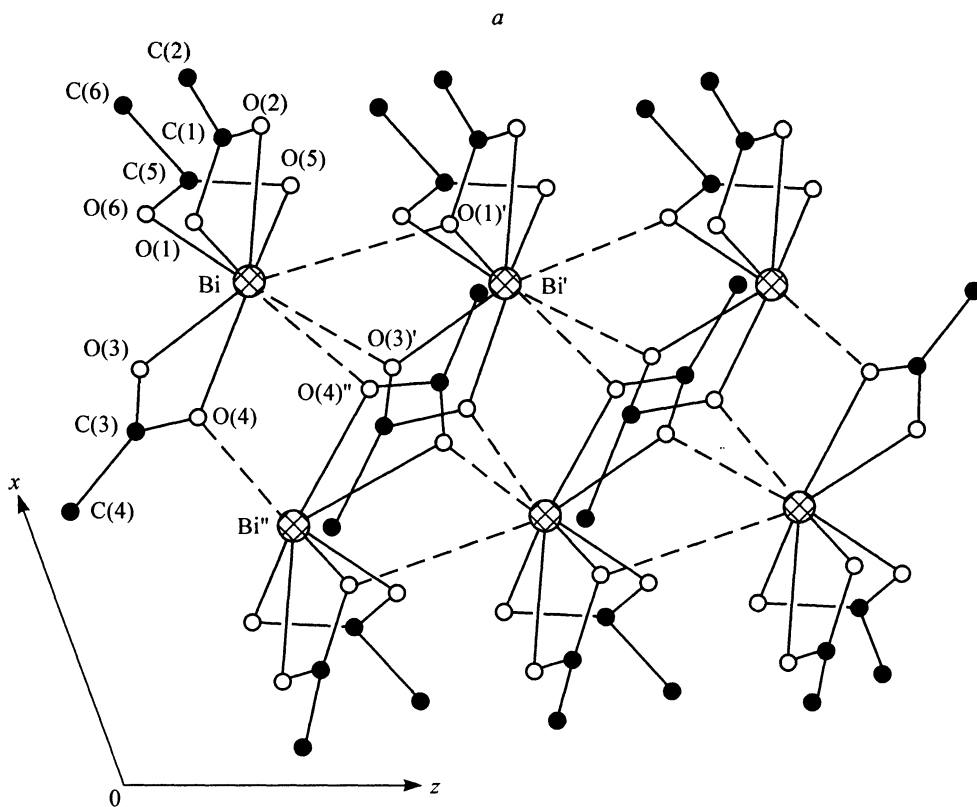
Он может быть синтезирован, например, при растворении 20 г оксида висмута в смеси 100 мл уксусного ангидрида и 100 мл уксусной кислоты при нагревании с обратным холодильником в течение 1,5 ч с последующим охлаждением раствора до 0 °С и отделением выпавших кристаллов висмута уксуснокислого от раствора фильтрацией.

Согласно данным [203], висмут уксуснокислый разлагается в две стадии с образованием оксоацетата и оксида висмута:



По данным Гаттова и Шванка [222], температуры этих стадий составляют соответственно 250 и 360 °С.

Ацетат висмута растворяется в минеральных кислотах, а также в уксусной кислоте, в воде гидролизует с образованием оксоацетата. Растворимость ацетата висмута в уксусной кислоте при 20 °С составляет 58,7 г/л. Раствор 10^{-3} М $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в уксусной кислоте имеет максимум поглощения в УФ-области при 258,5 нм, молярный коэффициент погашения ϵ равен $8,545 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{М}^{-1}$ [222]. О возможности



получения уксуснокислых растворов висмута при растворении металлического висмута или его гидроксида в смеси уксусной кислоты и перекиси водорода указано в [205]. Рентгенофазовый анализ ацетата висмута проводился в [211, 212, 222, 228]. Рентгенографические данные для соединения состава $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ приведены в табл. 4.25. Согласно исследованиям Троянова и Писаревского [211], в кристаллической структуре $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ (рис. 4.39) все три ацетатные группы бидентантно связаны с атомом висмута ($\text{Bi}-\text{O} < 2,7 \text{ \AA}$), но различным образом участвуют в образовании дополнительных мостиковых связей $\text{O}-\text{Bi}\dots\text{O}$ с соседними молекулами ($\text{Bi}-\text{O} > 2,7 \text{ \AA}$). В первой ацетатной группе мостиковым является атом кислорода O (1), во второй группе мостиковые связи образуют два атома кислорода O (3) и O (4), а атомы O (5) и O (6) третьей ацетатной группы не образуют мостиковых связей. За счет мостиковых связей через атомы O (1) и O (3) молекулы $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ объединяются в цепи, а за счет связей через O (4) эти цепи объединяются в слои, которые параллельны плоскости (yOz) . Координационный полиэдр атома висмута представляет собой неправильный девятивершинник, в котором все 14 граней треугольные. Четырехуголь-

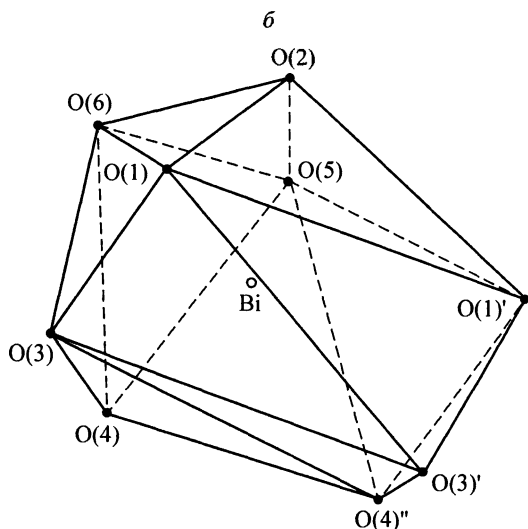


Рис. 4.39. Проекция структуры ацетата висмута на плоскость (xOz) (а) и полиэдр атома висмута (б) [211].

ник $O(1)O(2)O(1')O(3)'$ является практически плоским, поскольку сумма углов равна $359,7^\circ$, а угол между плоскостями $O(1)O(2)O(1)'$ и $O(1)O(3')O(1)'$ равен $1,8^\circ$. Проекция структуры $Bi(OOCCH_3)_3$ на плоскость (xOz) и полиэдр атома висмута приведены на рис. 4.39.

Висмут уксуснокислый основной (молекулярная масса 284,025) представляет собой белые пластинчатые кристаллы плотностью $4,72 \text{ г·см}^{-3}$.

Из монографий Швицера [136] и Сингаловского [180] следует, что висмут уксуснокислый основной может быть синтезирован при взаимодействии гидроксида или оксида висмута с уксусной кислотой плот-

ностью $1,06 \text{ г·см}^{-3}$ с последующей отгонкой избытка уксусной кислоты по реакции



Методика синтеза по Сингаловскому состоит в нагревании смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, растворении в ней оксида висмута с последующей фильтрацией раствора, упаривании фильтрата до трети объема, охлаждении раствора, отфильтровывании образовавшихся кристаллов и их сушке на воздухе от уксусной кислоты. По данной методике на синтез 1,0 кг оксоацетата висмута требуется 1,0 кг уксусной кислоты, 0,3 кг уксусного ангидрида и 0,80 кг оксида висмута.

Показана возможность синтеза оксоацетата висмута из металлического висмута путем растворения порошка металлического висмута (5 г) при нагревании в смеси 50 мл уксусной кислоты и 20 мл 30%-й перекиси водорода [205]. После фильтрации полученного раствора и его упаривания на водяной бане раствор охлаждают, отделяют выпавшие кристаллы оксоацетата фильтрацией и сушат их на паровой бане от избытка уксусной кислоты. Кристаллографические характеристики оксоацетата висмута приведены в табл. 4.24.

Из рентгеноструктурных исследований оксоацетата висмута, проведенных Ауриллиусом [221], следует, что кристаллическая структура оксоацетата подобна структуре оксохлорида, в которой ацетат-ионы замещают хлорид-ионы. Возможное расположение атомов в оксоацетате приведено на рис. 4.40. Кристаллическая структура оксоацетата висмута состоит из двойных слоев $Bi_2O_2^{2+}$, к которым направлены

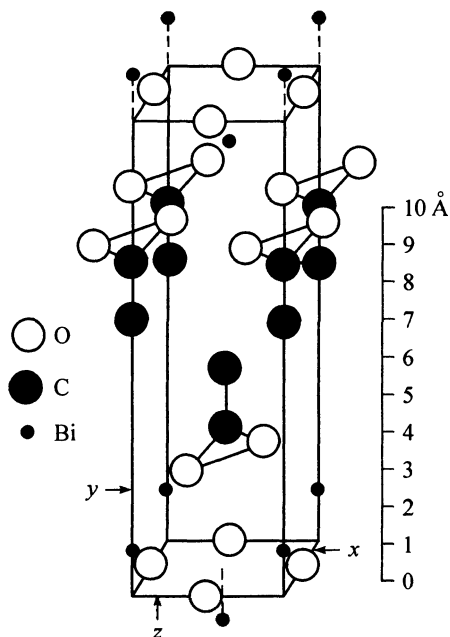


Рис. 4.40. Расположение атомов в кристаллической структуре $\text{BiO} \cdot \text{OOCCCH}_3$ [221].

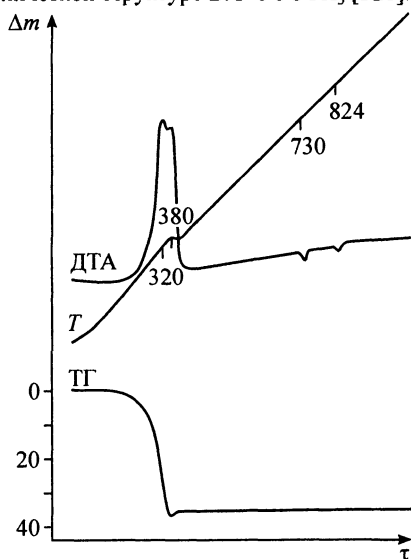


Рис. 4.41. Дериватограмма образца оксоацетата висмута.

Масса образца 200 мг, Δm — потеря массы, мг, τ — время.

карбоксильные группы. Согласно данным Ауривилилиуса, оксоацетат висмута кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P4/nmm$. Однако автором [221] высказано также предположение о возможной кристаллизации оксоацетата в моноклинной сингонии пр. гр. $P2/n$, что подтвердили Гаттов и Шванк [222].

Данные термогравиметрического анализа свидетельствуют (рис. 4.41), что процесс начинается с разложения ацетат-иона с последующим образованием оксида висмута (экзотермические эффекты при 320 и 380 °C). Эндотермический эффект при 730 °C связан с полиморфным превращением $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а эндотермический эффект при 824 °C соответствует плавлению оксида висмута (III). Процесс термического разложения оксоацетата на воздухе является достаточно сложным и включает параллельно идущие процессы. Наряду с образованием оксида висмута, по-видимому, имеет место стадия образования металлического висмута, который окисляется до оксида при дальнейшем нагревании (экзоэффект при 380 °C, связанный с увеличением массы).

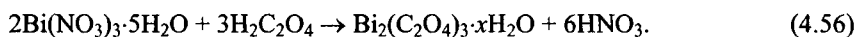
Пивалат висмута (молекулярная масса 512,359) представляет собой бесцветные пластинчатые кристаллы плотностью $1,669 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Его предложено синтезировать по реакции взаимодействия ацетата висмута с пиваливой кислотой. Как уже отмечалось, пивалат висмута устойчив до 400 °C, сублимируется количественно и при самой низкой температуре (170—180 °C) по сравнению с другими карбоксилатами [203]. Кристаллическая структура пивалата висмута, согласно данным [204], образована

изолированными тетрамерными группировками $[\text{Bi}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_3)_4]$, таким образом, что в каждой элементарной ячейке находится шесть тетрамеров, связанных попарно центром инверсии (рис. 4.42). Атомы висмута в каждом тетрамере образуют тетраэдр, сжатый вдоль одной из осей второго порядка, так что четыре расстояния Bi–Bi равны приблизительно 4,1 Å, а два остальных 5,0 Å. Каждому атому Bi принадлежат три карбоксильные группы, которые не являются эквивалентными из-за различного участия в координации двух ближайших атомов висмута. Каждый атом Bi окружен девятью атомами кислорода: O(1—6), O(4)', O(6)' и O(4)'' Расстояния Bi–O(1), Bi–O(3), Bi–O(5) изменяются в пределах 2,18—2,35 Å. Атомы O(2) удалены от соответствующих атомов Bi на 2,45—2,55 Å, атомы O(4) удалены от “своих” атомов висмута на расстояние 2,65—2,81 Å, а от соседних — на расстояния 2,77—2,97 и 3,02—3,31 Å. Расстояния Bi–O(6) и Bi'–O(6) равны соответственно 3,12—3,42 и 2,38—2,67 Å. Координационные полиэдры атомов Bi представляют собой неправильные девятивершинники, а неподеленная электронная пара атома висмута ориентирована в направлении грани O(5)O(2)O(4)''.

Из сравнения структур карбоксилатов висмута (пивалата, формиата и ацетата), проведенных Писаревским и Мартыненко [204], следует, что во всех исследованных структурах атом висмута окружен девятью атомами кислорода. Увеличение размеров лигандов приводит к уменьшению количества атомов O, образующих мостиковые связи, но при этом увеличивается длина этих связей. Последнее приводит к тому, что молекулы пивалата висмута объединены в изолированные группировки, а не в бесконечные образования, как это имеет место в случае формиата и ацетата висмута.

Оксалаты висмута синтезируют обычно по реакции взаимодействия водных растворов солей висмута с растворами оксалатов щелочных металлов или щавелевой кислоты. Из монографии Гмелина [130] следует, что оксалаты висмута имеют состав $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n может принимать значения 1, 5, 6, 7 и 8. Показана возможность синтеза кислого оксалата состава $\text{BiH}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, основных $\text{Bi}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ и $(\text{BiO})_2\text{C}_2\text{O}_4$. В работе [214] проведен синтез монокристаллов оксалатов висмута состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Кристаллографические и рентгенографические характеристики данных соединений приведены в табл. 4.24 и 4.26. В табл. 4.26 приведены также рентгенографические характеристики безводного оксалата висмута состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ [228].

Синтез монокристаллов оксалата висмута осуществляли двумя способами. Первый заключался в медленном испарении при комнатной температуре водных растворов пентагидрата нитрата висмута с щавелевой кислотой при их молярном отношении 2 : 3 по уравнению



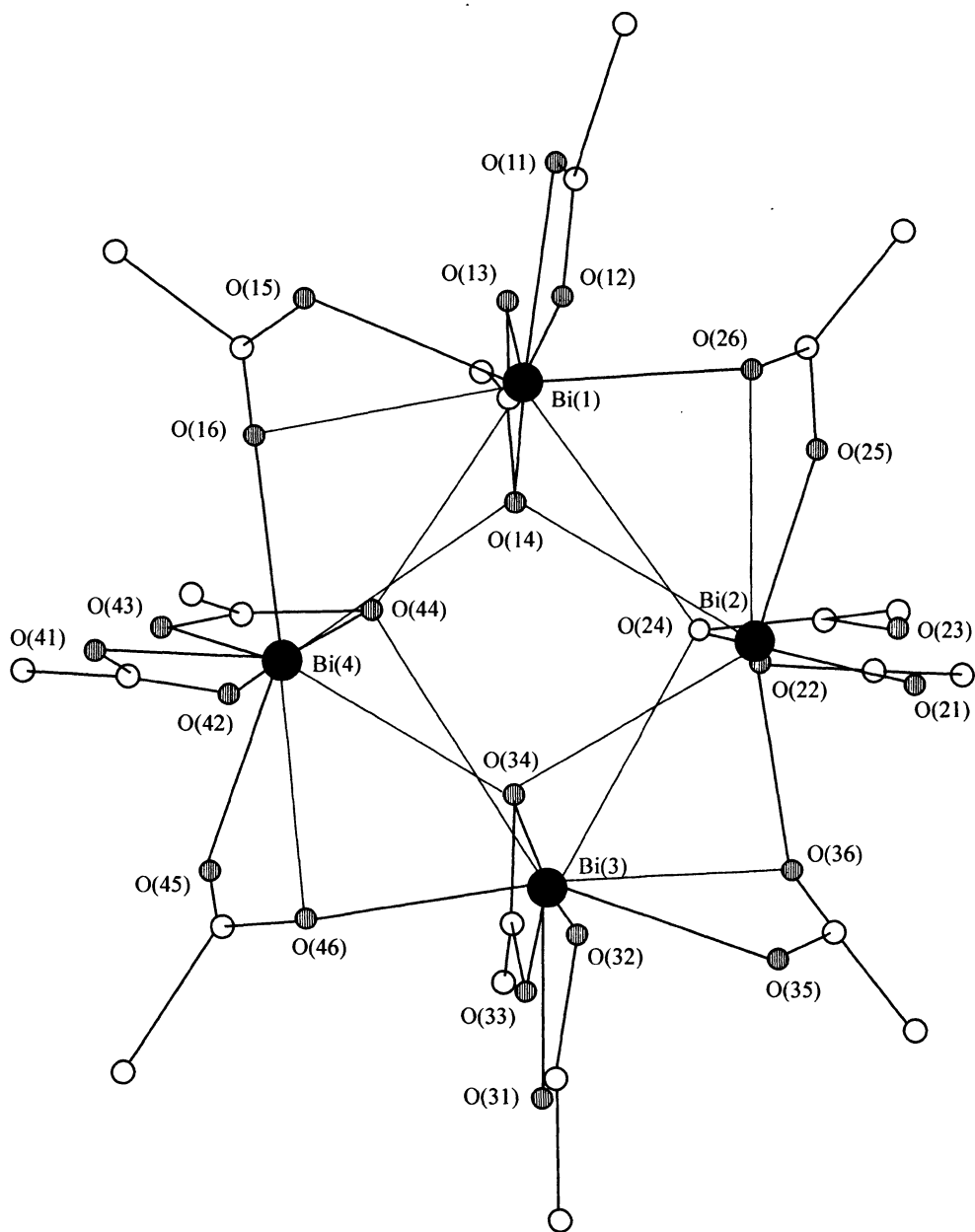


Рис. 4.42. Строение группировок $\text{Bi}_4(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}$ [204].

Таблица 4.26

Рентгенографические характеристики некоторых оксалатов висмута

$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (14–717) [228]			$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (38–548) [214]									$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (38–548) [214]		
$d, \text{\AA}$	I		$d, \text{\AA}$	I	hkl	$d, \text{\AA}$	I	hkl	$d, \text{\AA}$	I	hkl	$d, \text{\AA}$	I	hkl
9,9	20		8,78	10	100	3,06	10	222	2,191	30	015, 232	9,61	80	100
6,4	100		8,47	50	010	3,02	30	222, 301	2,185	30	105, 314	6,32	100	011
5,6	10		7,80	30	101	3,01	30	211	2,164	10	242, 421	5,06	80	111, 002
5,1	30		7,40	80	110	2,998	30	103, 202	2,097	30	222	4,80	50	102
4,79	10		6,11	80	111	2,970	10	213	2,082	50	043	4,16	80	210, 112
4,17	40		6,01	10	101	2,935	30	022, 031	2,035	30	312, 431	4,05	80	211
3,81	30		5,88	30	011	2,893	30	302	2,029	30	423, 125	3,81	50	202
3,61	10		5,28	80	002, 110	2,835	30	230, 321	2,022	10	115	3,62	50	361
3,45	30		5,15	100	102, 012	2,746	80	114, 222	2,006	10	024	3,46	80	212, 121
3,22	16		4,54	10	112, 210	2,742	80	131	2,002	10	341, 132	3,21	30	300
3,09	6		4,48	10	201	2,632	50	220, 301	1,998	10	303, 225	3,10	30	113
3,00	10		4,43	10	120	2,625	30	213	1,993	10	422	3,00	30	212
2,88	20		4,38	50	211	2,599	30	312	1,976	10	041	2,899	30	221
2,82	20		4,33	10	112, 121	2,570	10	123, 033	1,960	10	033	2,827	50	113, 213
2,76	16		4,06	30	102	2,560	10	113, 031	1,944	30	414	2,756	50	311
2,62	30		4,01	50	012	2,556	10	132	1,939	30	321	2,626	50	130
2,52	10		3,88	30	121	2,542	30	133	1,879	10	511, 324	2,595	50	123
2,40	35		3,84	10	022	2,500	10	114	1,841	10	234, 144	2,531	30	321, 320
2,17	30		3,71	50	201	2,480	10	330	1,823	10	225	2,401	50	032
2,08	35		3,61	50	013, 103	2,470	10	312, 114	1,819	10	334	2,383	50	322, 321
2,00	16		3,52	50	221	2,406	10	132, 331	1,810	10	134, 325	2,329	30	402
1,91	20		3,40	50	120, 122	2,309	10	410	1,807	10	026, 502	2,168	50	304
1,85	16		3,24	30	212	2,300	10	302	1,797	100	313	2,091	50	314, 204
1,80	20		3,18	50	203	2,259	30	034, 401	1,752	10	045, 226	1,983	30	421, 412, 115
1,73	10		3,16	30	113, 023	2,215	10	240	1,739	30	304	1,957	10	015
1,60	16											1,906	30	404, 323
1,52	10											1,858	10	512, 414
1,49	8											1,810	30	025
1,44	16											1,779	10	134
1,39	10													

Второй способ синтеза связан с образованием геля и основан на использовании в качестве среды раствора 10%-го тетраметоксосилана в 0,25 н шавелевой кислоте с рН 1,5. Гель образуется при 40 °С через 2—3 дня и после добавления к нему 0,1 М раствора висмута нитрата в 50%-й азотной кислоте через 4—5 суток в геле наблюдали образование кристаллов такого же габитуса, что и при синтезе через раствор. В

обоих случаях образуется два вида монокристаллов состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, первые из которых в форме призм, а вторые — толстых слоистых пластин. Термогравиметрический анализ данных соединений свидетельствует (рис. 4.43), что первое соединение при 38°C теряет четыре молекулы воды, а в области от 86 до 105°C полностью заканчивается процесс гидратации и потеря массы соответствует трем молекулам воды. Безводная соль стабильна до 190°C и при нагревании до 300°C разлагается с образованием Bi_2O_3 . Данные ДСК также подтверждают факт двухступенчатого удаления воды в первом соединении. Кривая ТГА второго соединения свидетельствует об удалении одной молекулы щавелевой кислоты при 100°C , о стабильности полученного соединения до 224°C и последующем его переходе в оксид. При этом имеющий место в обоих случаях на кривых ДСК эндотермический эффект при 147°C , не связанный с потерей массы, авторы [214] объясняют структурными изменениями.

Оксалат висмута, синтезируемый в промышленных условиях, исследован в [229]. Показано, что он представляет собой тетрагидрат оксалата состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данное соединение состоит из отдельных тонкокристаллических пластин, агломерирующихся в зерна размером $4\text{--}5\text{ мкм}$. Термическое разложение оксалата висмута протекает в интервале температур $210\text{--}265^\circ\text{C}$ через образование оксида и металлического висмута.

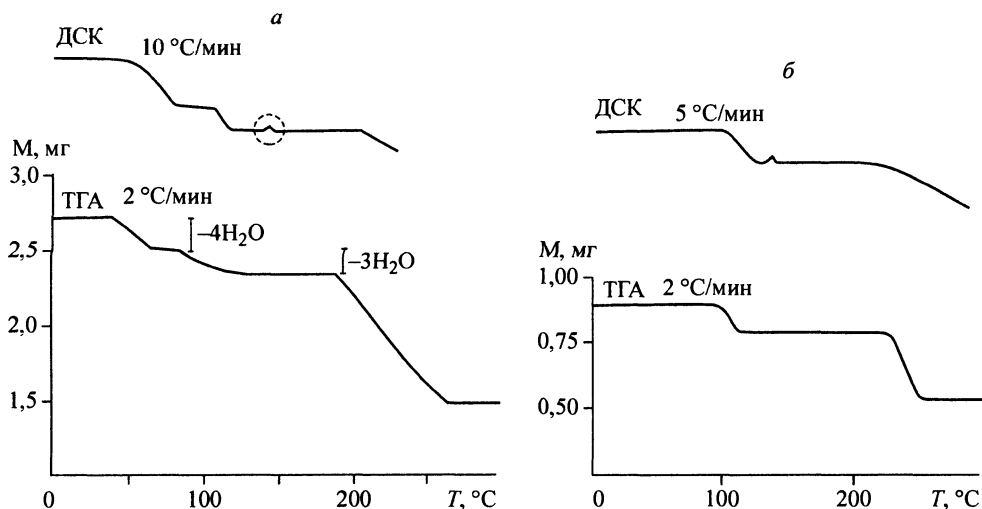
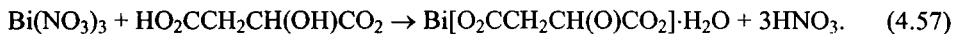


Рис. 4.43. Кривые ТГА и ДСК образцов оксалата висмута состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (б).

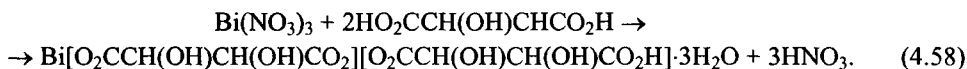
Масштаб внутри маленького круга (а) увеличен в три раза [214].

Моногидрат малоната висмута $\text{Bi}[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CO}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (молекулярная масса 358,06) представляет собой бесцветные кристаллы кубической формы. Кристаллическая структура данного соединения исследована в [215], а синтез его осуществлен по реакции взаимодействия пентагидрата нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с L-(–)-яблочной кислотой:



Кристаллографические характеристики моногидрата малоната висмута приведены в табл. 4.24. Данное соединение содержит тридентантный лиганд L-(–)-малонат^{3–}, в котором все донорные функциональные группы депротонированы. Структура данного соединения включает трехмерную сетку с мостиковыми и хелатными связями полидентантных гидроксикарбоксилатных лигандов [215].

Тригидрат тартрата висмута (молекулярная масса 560,17) представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы. В данном соединении присутствуют два различных тартратных лиганда $[\text{L}(+)\text{-тартрат}]^-$ и $[\text{L}(+)\text{-тартрат}]^{2-}$, и его синтезировали по реакции взаимодействия пентагидрата нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с L-(+)-винной кислотой:



Кристаллографические характеристики тригидрата тартрата висмута приведены в табл. 4.24. Структура данного соединения так же, как и в случае моногидрата малоната висмута, включает трехмерную сетку с мостиковыми и хелатными связями полидентантных гидроксикарбоксилатных лигандов [215].

Аммоний аквабис тетрависмут гидрат получен в [216] при кипячении эквимольных количеств пентагидрата нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и (+)-винной кислоты в течение 2 ч с последующим упариванием раствора наполовину от первоначального объема и добавлением к смеси эквимольного количества нитрата аммония. В результате выдерживания смеси две недели выделены из раствора бесцветные кристаллы состава $\text{NH}_4[\text{Bi}(\text{tart})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, кристаллографические характеристики которого приведены в табл. 4.24. В данном соединении атом висмута находится в нонакоординном окружении атомов кислорода от трех бидентантных остатков tart^{2-} , координированных через атомы кислорода $\alpha\text{-OH}$ и COO^- -групп (один tart^{2-} — мостиковый), одного бидентантно координированного через одну COO^- -группу остатка tart^{2-} и молекулы воды. Длины связей Bi–O изменяются в пределах 2,372—2,738 Å (среднее значение составляет 2,509 Å). В соединении отдельные молекулы $\text{NH}_4[\text{Bi}(\text{tart})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ связаны в линейную полимерную цепь, которая стабилизирована большим количеством водородных связей [216].

Висмут лимоннокислый $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (молекулярная масса 398,083) представляет собой белый порошок, не растворимый в воде и спирте, легко растворимый в 25%-м

водном растворе аммиака, в растворах щелочных солей лимонной кислоты, а также в азотной и соляной кислотах. Он используется для приготовления противоязвенных лекарственных препаратов, питательных сред в производстве бактериальных препаратов, а также при синтезе висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Сведения о нейтральных цитратах висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где n принимает значения 4, 1 или 0) встречаются в литературе довольно давно. Показана возможность его синтеза путем добавления раствора лимонной кислоты к висмутсодержащим молочноуксусным [230] или глицериновым [231] растворам, а также при кипячении свежесоздаваемых гидроксида или основного карбоната висмута с раствором лимонной кислоты [232]. Цитрат висмута (III) может быть также синтезирован добавлением азотнокислого раствора висмута в раствор цитрата аммония, полученного предварительной нейтрализацией аммиаком водного раствора лимонной кислоты [136]. Осаждаемым при этом цитратам висмута приписывают следующие составы: $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [136, 233], $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [232, 234], $(\text{BiOH})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ и $(\text{BiOH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7$ [230].

Предложен способ синтеза цитрата висмута (III) с 90%-м выходом висмута в конечный продукт путем добавления в висмутсодержащий хлорноокислый раствор при 60 °С раствора лимонной кислоты с последующим отделением осадка фильтрацией, промывкой его и сушкой [235]. Методика синтеза основана на растворении 100 г оксида висмута в 100 мл воды при 60 °С, в которую добавлено 49 мл хлорной кислоты плотностью 1,539 г/см³, добавлении к полученному раствору 85 г лимонной кислоты, растворенной в 1,5 л воды, доведении общего объема водой до 3 л, последовательной промывке осадка водой и 1,5%-м раствором лимонной кислоты, сушки продукта при 50 °С.

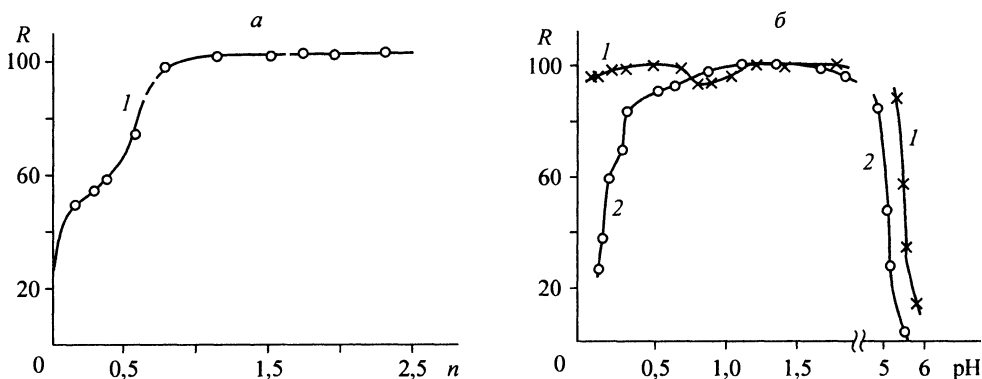


Рис. 4.44. Зависимости степени осаждения Bi(III) (%) от молярного отношения цитрат-ионов к висмуту " n " в растворе (а) и от величины рН среды (б) при добавлении к висмутсодержащему раствору трехзамещенного цитрата натрия (а) или лимонной кислоты при $n = 1,1$ (б).

Температура, °С: 1 — 60, 2 — 20 [233].

Обычно синтез соединений висмута проводят его осаждением из нитратных растворов. Исследования по осаждению висмута из нитратных растворов свидетельствуют (рис. 4.44), что при добавлении к ним раствора трехзамещенного цитрата натрия при исходном отношении цитрат-ионов к висмуту (III) 1,1—1,6 осаждается цитрат висмута (III) состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [233]. Добавление раствора лимонной кислоты к раствору нитрата висмута в области значений pH 0,1—0,7 при температуре процесса $60 \pm 1^\circ\text{C}$ также приводит к осаждению цитрата висмута (III). Висмут осаждается в виде данного соединения и при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) на восходящем участке зависимости R —pH, но степень осаждения существенно ниже, чем при температуре 60°C . В области pH более 0,9 имеет место образование аммонийной соли цитрата висмута и при достижении значений pH > 5 степень осаждения Bi (III) резко снижается, т.е. имеет место ее растворение.

Данные ДТА и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализов образцов цитрата висмута свидетельствуют (рис. 4.45) о том, что процесс начинается с разложения цитрат-аниона с последующим образованием оксида висмута (экзотермические эффекты при 300 и 390°C). Эндотермический эффект при 730°C связан с полиморфным превращением $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а эндотермический эффект при 824°C соответствует плавлению оксида висмута (III). Цитрат висмута рекомендуется сушить при температуре $40\text{—}50^\circ\text{C}$ [136, 232, 235], что существенно увеличивает продолжительность процесса его синтеза. Согласно данным ТГ, сушку цитрата висмута можно проводить при более высокой температуре, так как необратимые изменения и нарушение состава имеют место при температуре выше 200°C .

Исследование процесса термического разложения цитрата висмута проведено в работах [236, 237]. По данным Сриваставы, Ганжикара и Синха, исследовавших процесс термического разложения моногидрата цитрата висмута [236], следует, что он протекает за три ступени по следующей схеме:

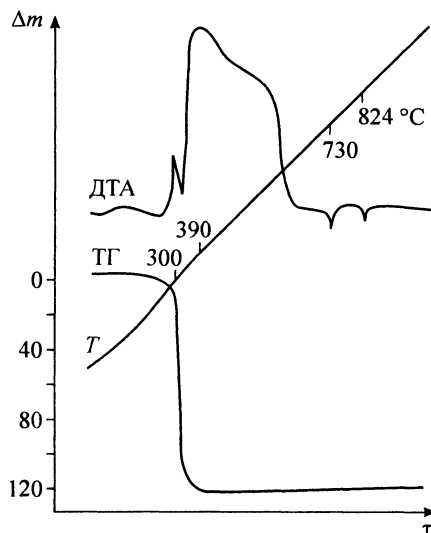
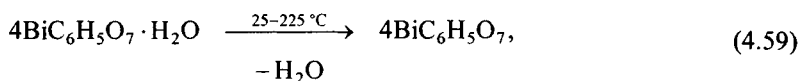
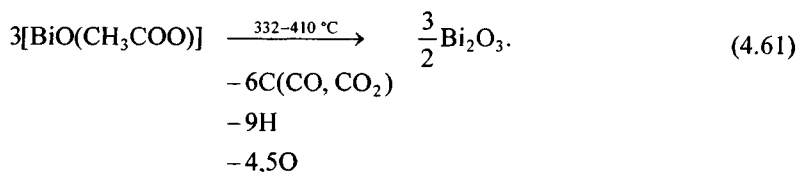
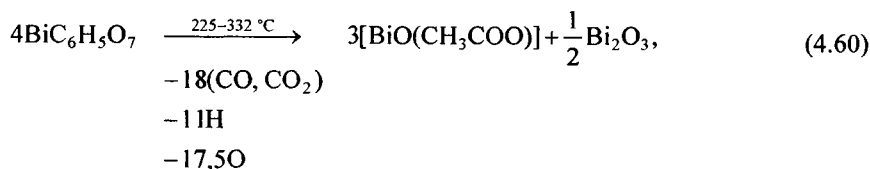
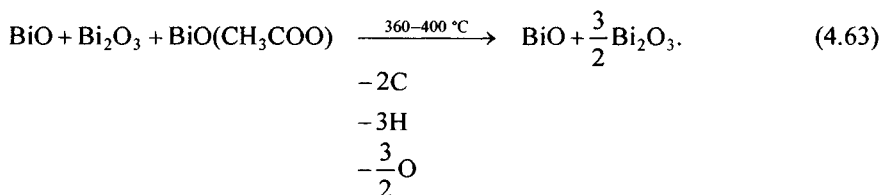
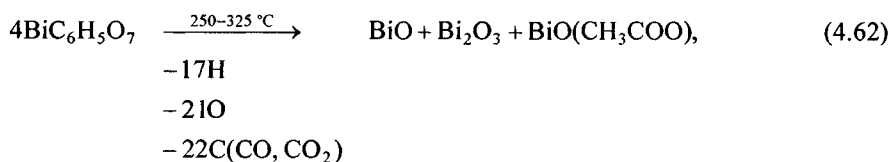


Рис. 4.45. Дериватограмма образца цитрата висмута (III).

Масса образца 300 мг. Δm — потеря массы, мг, τ — время.



По данным Мансура [237], термическое разложение безводного цитрата висмута (III) на воздухе протекает через две экзотермические стадии с потерей массы:



Продукт является термически стабильным до 600 °С, затем он несколько увеличивает свою массу, что Мансур объясняет окисдированием BiO атмосферным кислородом по схеме



При обработке висмута лимоннокислого водными растворами аммиака имеет место образование аммонийных форм цитрата висмута различного состава. Туркевич считает [238], что при кипячении висмута лимоннокислого с цитратом аммония происходит замещение координационно связанной молекулы воды на аммиак с образованием соединения состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{NH}_3$. В результате термического разложения данного соединения получены аммонийные формы цитрата висмута состава $6\text{NH}_3 \times$

$\times 4\text{BiCi} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5\text{NH}_3 \cdot 4\text{BiCi} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{NH}_3 \cdot 4\text{BiCi} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{NH}_3 \cdot 4\text{BiCi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [234], где Ci — анион лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. При упаривании аммиачного раствора висмута лимоннокислого получено соединение состава $(\text{NH}_4)_3[\text{BiCi} \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot \text{Ci} \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое при нагревании до $30\text{--}40^\circ\text{C}$ распадается на $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{NH}_3$ и $(\text{NH}_4)_2 \times [\text{Bi}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ci} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, а при добавлении к данному раствору органического растворителя (спирта, ацетона, диоксана) образуется осадок, который представляет собой соединение состава $5\text{BiCi} \cdot 6\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [238]. Кроме того, при упаривании раствора цитрата аммония, предварительно насыщенного цитратом висмута, выделены аммонийные формы следующего состава: $(\text{NH}_4)_{11}[\text{Bi}(\text{CiH})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{11}[\text{Bi}(\text{CiH})_7 \times \text{H}_2\text{O}]$, $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Bi}(\text{CiH})_4\text{Ci}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Bi}(\text{CiH})_4 \cdot \text{Ci}_3\text{H}_2\text{O}]$, $(\text{NH}_4)_{16}[\text{Bi}(\text{CiH})_2 \times \text{Ci}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_{16}[\text{Bi}(\text{CiH})_2\text{Ci}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [238].

В последнее время широкий интерес исследователей вызывают калийаммоний-висмутовые цитраты. Это обусловлено тем, что “коллоидный висмутовый субцитрат” (CBS) является основным активным компонентом современных фармацевтических препаратов (De-Nol, Tribimol, Bisnol, Telen и др.), используемых для лечения желудочно-кишечного тракта, и представляет собой комплексные калийаммониевые соли висмута и лимонной кислоты.

Херманн с соавторами [217, 218] выделили из растворов аммоний- и калийвисмутовые цитраты состава $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллические структуры которых практически идентичны. Аммоний-цитрат-дигидрат висмута получен в виде мелких бесцветных кристаллов в результате кристаллизации выпускаемого промышленностью аммоний-цитрата висмута состава $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Bi}_4\text{O}_{28} \times 6\text{NH}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе при температуре -4°C . Калий-цитрат-тригидрат висмута кристаллизуется в виде бесцветных кристаллов при выдержке эквимольной суспензии цитрата висмута и цитрата калия при 8°C или при нейтрализации ее водным раствором аммиака при 60°C .

Для соединения состава $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)]2\text{H}_2\text{O}$ координация атома висмута в первом приближении пентагональнوبيрамидальная (рис. 4.46), аксиальные позиции занимают атом O_3 гидроксильного кислорода тридентантного цитрата и неподеленная электронная пара. В экваториальной плоскости находятся два атома кислорода (O_1 , O_6) “своих” групп COO^- и три атома кислорода ($\text{O}4\text{a}$, $\text{O}5\text{a}$ и $\text{O}2\text{b}$) от двух соседних анионов. Для данных соединений основной структурной единицей является комплексный анион $[\text{Bi}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)]^-$, в котором четырехзарядный анион лимонной кислоты действует как хелатный и как мостиковый лиганд, образуя бесконечную отрицательно заряженную цепь, параллельную [101]. Атомы висмута находятся на внешней стороне этой цепи с неподеленной электронной парой, которая направлена к соседней цепи. Между собой цепи связываются за счет взаимодействия $\text{Bi}-\text{O}$, образуя трехмерный анионный каркас с каналами разного сечения, которые параллельны всем трем осям и заполнены молекулами воды и катионами аммония. Структура кристаллической решетки стабилизируется водородными связями между свободной

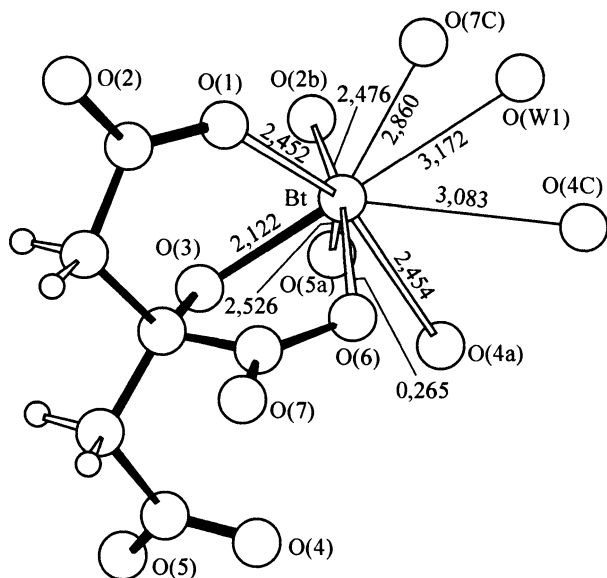


Рис. 4.46. Координационное окружение атома висмута в аммоний-цитрат-дигидрате висмута [217].

кристаллизационной водой, катионами аммония и кислотными атомами цитратного лиганда.

При замене аммония на калий меняется только количество кристаллизационной воды и происходят незначительные изменения пространственного расположения структуры. По мнению авторов [217, 218], агрегация субъединиц аммоний- или калий-висмутовых цитратов в форме тоннеля является причиной их необычно высокой растворимости в воде.

Синтез и структурные исследования калий-аммоний-висмутовых цитратов

нашли дальнейшее развитие в работах Асато с соавторами [219, 220, 239, 240]. Данные соединения получали при обработке водной суспензии цитрата висмута растворами гидроксида калия и аммиака, взятыми в различных соотношениях. Проведенный структурный и химический анализ полученных соединений позволил разделить их на шесть основных типов (табл. 4.27).

Структурные исследования показали, что для всех соединений, у которых отношение цитрат-ионов к висмуту не менее единицы, основной структурной единицей является двуждерная частица $[(\text{Cit})\text{BiBi}(\text{Cit})]^{2-}$, имеющая четкую тенденцию к образованию олигомерных и полимерных агрегатов за счет связей с соседними единицами

Таблица 4.27

Экспериментально полученные комплексные соли цитратов висмута с различным содержанием калия и аммония [239]

Тип	Формула	Bi/Cit	K ⁺ /NH ₄ ⁺	Кристаллическая форма
1	$\text{K}_{5-x}(\text{NH}_4)_x[\text{Bi}_2(\text{Cit}^{4-})_2(\text{HCit})](\text{H}_2\text{O})_{13}$ ($x = 0,25-1,0$)	2 : 3	19 > 4	Игольчатые
2	$\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x[\text{Bi}(\text{Cit}^{4-})](\text{H}_2\text{O})$ ($x = 0-0,1$)	1 : 1	> 9	Тонкопластинчатые
3	$\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x[\text{Bi}(\text{Cit}^{4-})](\text{H}_2\text{O})_2$ ($x = 0,5-1$)	1 : 1	< 1,5	Цилиндрические
4	$\text{K}_{6-x}(\text{NH}_4)_x[\text{Bi}_6\text{O}_4\text{OH}(\text{Cit}^{4-})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{HCit}^{3-})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($x = 3-6$)	3 : 2	< 1	Кубические
5	$(\text{NH}_4)_4[\text{Bi}(\text{Cit}^{4-})\text{HCit}^{3-}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	0	Игольчатые
6	$\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x[\text{Bi}(\text{Cit}^{4-})](\text{H}_2\text{O})_3$	1 : 1	0	»

через цитратные мостики и водородные связи. В результате образуется трехмерный полимерный каркас с большими порами, в которых располагаются ионы калия, аммония и молекулы воды, как это имеет место в структуре полимерных цитратов калия и аммония [217, 218].

Для соединений, у которых отношение цитрат-ионов к висмуту составляет 2 : 3, в качестве основной структурной единицы выступает уже анионный гексаядерный кластер состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})(\text{Cit})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$ [240]. При этом соединение типа 4 кристаллизуется из раствора, содержащего большой избыток аммиака независимо от отношения цитрат-ионов к висмуту в растворе.

В результате взаимодействия водной суспензии цитрата висмута с растворами гидроксида калия и аммиака получена смесь соединений состава $\text{K}(\text{NH}_4)[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2 \times (\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{K}(\text{NH}_4)[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$, которые разделены вручную по форме кристаллов [219]. Согласно проведенным структурным исследованиям, две молекулы $\text{K}(\text{NH}_4)[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ с расстоянием Bi–Bi, равным 6,11 Å, объединены в тетрамер с центром инверсии. В свою очередь тетрамеры посредством цитратных мостиков и водородных связей образуют сложную полимерную сетку. Подобную полимерную сетку образуют и соединения состава $\text{K}(\text{NH}_4)[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2 \times (\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$, но ее строение несколько отличается от строения предыдущего соединения.

Асато с соавторами показана также возможность синтеза двенадцатиядерного кластера состава $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$, в котором анионная двенадцатиядерная частица с симметрией обращенной гранулы составлена из двух гексаядерных кластерных единиц $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{Cit})_4]^{6-}$. При этом каждая из единиц использует три карбоксилатных мостика от трех кристаллографически эквивалентных цитратных ионов, связывающих единицы в полимерный каркас [220].

Фторированные карбоксилаты висмута начали интенсивно изучать в конце 80-х годов в связи с получением оксидных материалов сложного состава. Гарнер и Хагес исследовали в своей работе синтез и свойства трифторацетата висмута [241], а Писаревским [242] синтезированы и исследованы соединения состава $\text{Bi}(\text{OOC} \times (\text{CF}_2)_n\text{F})_3$ — производные перфтормасляной ($n = 3$), перфторвалериановой ($n = 4$), перфторэнантовой ($n = 6$) и перфторпеларгоновой ($n = 8$) кислот.

Синтез фторированных карбоксилатов висмута осуществляют обычно по реакции замещения ацетатных групп в ацетате висмута на карбоксилатные:

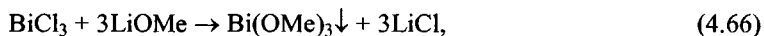


При этом индукционный эффект большого количества атомов фтора в молекуле фторированных карбоновых кислот на несколько порядков увеличивает их силу, вследствие чего равновесие в реакции (4.65) резко смещено вправо. Поэтому при синтезе фторированных карбоксилатов висмута можно использовать в качестве исходных соединений наряду с ацетатом также и другие карбоксилаты — изобутираты ($\text{L} =$

= $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}$) и пивалаты ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$), этокси́ды ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) и β -дикетонаты ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{CCOCHNCO}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{CF}_3\text{COCHNCOCF}_3$) [242]. Данные химического анализа свидетельствуют (табл. 4.28), что фторированные карбоксилаты висмута имеют состав $\text{Bi}(\text{OOC}_n\text{F}_{2n+1})_3$, т.е. являются *трис*-карбоксилатами. Данные соединения бесцветны, а растворимость их в органических растворителях возрастает с ростом длины фторуглеродной цепи, и в данном ряду возрастает их устойчивость к гидролизу.

Температуры плавления фторированных карбоксилатов висмута уменьшаются с увеличением длины фторуглеродного радикала, при нагревании при пониженном давлении происходит их испарение (в случае трифторацетатов — сублимация), а температура испарения возрастает с увеличением длины фторуглеродного радикала. В результате термического разложения при атмосферном давлении и даже в инертной атмосфере образуется оксид висмута, что позволяет использовать висмутовые производные фторированных карбоновых кислот для синтеза висмутсодержащих оксидных материалов.

Алкоксиды висмута синтезируют обычно при комнатной температуре по реакции обмена спиртово-бензольного раствора хлорида висмута со спиртовым раствором алкоголята щелочного металла с последующим многочасовым кипячением:



По обменной реакции хлорида висмута с алкоксидами щелочных металлов в неводных растворителях получены метоксид висмута (по уравнению (4.66)) [243], этоксид и изопропоксид [243, 244], трет-бутоксид, *трис*(2,6-диметилфеноксо)- и метилцеллозольват висмута [245—247] (по уравнению (4.67)). Трет-бутоксид и *трис*(2,6-диметилфеноксо) висмута в [246] получали по реакции взаимодействия между BiCl_3 и NaOR , где $\text{R} = \text{CMe}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ —2,6, при молярном соотношении 1 : 3 в растворах тетрагидрофурана. В [247] растворимые и летучие алкоксиды состава $\text{Bi}(\text{OR})_3$,

Таблица 4.28

Результаты химического и термического анализов фторированных карбоксилатов висмута [242]

Соединение	Содержание (найденo/ вычислено), %			$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{пл(суб)}}$	$T_{\text{разл}}$	Δt (найденo/ вычислено), %
	М	С	F	°C			
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$	38,2/38,1	13,1/13,1	31,2/31,2	187–188	170–180	260–350	62/58
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_3$	24,5/24,7	17,1/17,0	47,1/47,1	158–159	160–170	280–370	76/74
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{F}_9)_3$	21,0/20,9	17,9/18,0	51,2/51,4	Аморфные »	170–180	290–380	79/78
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_{13})_3$	16,0/16,1	19,5/19,4	57,3/57,1		190–200	250–350	82/82
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_8\text{F}_{17})_3$	13,2/13,1	20,3/20,3	60,6/60,6	92–93	Разлагается	240–360	84/84

где R = изо-Pr, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, $\text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$, CMe_2Et , получали по реакции взаимодействия $\text{Bi}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ с соответствующими спиртами. Метилцеллозольват висмута с выходом 51 % синтезирован в [248] по реакции взаимодействия $\text{NaOC}_2\text{H}_4\text{OMe}$ с небольшим избытком BiCl_3 в тетрагидрофуране при комнатной температуре в течение 2 ч с последующим упариванием досуха и экстракцией гексаном или эфиром. Отмечено также, что метилцеллозольват висмута с выходом 60 % может быть получен при взаимодействии $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с 2-метоксизтанолом в гексане.

Кучейко с соавторами [244] при синтезе алкоксидов висмута, чтобы избежать образования HCl при алкоголизе, предложили вводить хлорид висмута к охлажденному до нуля спиртовому раствору NaOR в виде раствора в абсолютном эфире и для полного осаждения хлорида натрия реакционную смесь кипятить в течение 2 ч, центрифугировать и после вакуумирования растворителя кристаллизовать $\text{Bi}(\text{OR})_3$, где R = Et, i-Pr. При этом показано [244], что метоксид висмута целесообразно получать по реакции взаимодействия метилового спирта с твердым $\text{Bi}(\text{OEt})_3$ или его раствором в этиловом спирте с выделением $\text{Bi}(\text{OMe})_3$ в осадок.

В то же время в [245] синтез этоксида висмута осуществлен по реакции взаимодействия трет-бутоксид висмута с избытком этилового спирта. Синтез метоксида $\text{Bi}(\text{OMe})_3$ при анодном окислении металлического висмута в среде абсолютного спирта (метилового) в присутствии электропроводной добавки $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ осуществлен в [244]. Отмечено, что электрохимический метод, имеющий существенные преимущества перед химическими методами, целесообразно использовать лишь при синтезе полимерного $\text{Bi}(\text{OMe})_3$.

Метоксид висмута — белый порошок, не растворимый в органических растворителях. Этоксид и изопропоксид представляют собой бесцветные иглообразные кристаллы, растворимые в спирте, эфире и бензоле, причем растворимость возрастает при нагревании [244]. Этоксид и изопропоксид висмута следует хранить в вакууме, $\text{Bi}(\text{OMe})_3$ сохраняется в сухой инертной атмосфере в течение многих месяцев. Термические характеристики алкоксидов висмута приведены в табл. 4.29. Без разложения сублимируется лишь $\text{Bi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$; $\text{Bi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ переходит в газовую фазу на 90 %, а производные спиртов от метилового до пропилового — на 10—20 %. Термическая устойчивость алкоксидов возрастает с увеличением углеводородного радикала в молекуле алкоксида, а термолиз алкоксидов висмута происходит при температурах менее 200 °C [244, 247] с образованием оксида.

Таблица 4.29

Некоторые характеристики
алкоксидов висмута
($T_m^* = 154\text{ }^\circ\text{C}$) [204]

Соединение	$T_{\text{кип(субл), }^\circ\text{C}}$ (P, мм рт. ст.)
$\text{Bi}(\text{OCH}_3)_3$	190 (0,08)
$\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	125 (10)
$\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	140 (0,5)
	92 (0,0001)
$\text{Bi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3^*$	80 (0,01)
	70 (0,0001)
$\text{Bi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	63 (0,0001)

Алкоксиды висмута летучи, в их масс-спектрах содержатся пики, отвечающие ионам $\text{Bi}(\text{OR})_2^+$, $\text{Bi}(\text{OR})\text{O}^+$, $\text{Bi}(\text{OR})\text{H}^+$, BiOH^+ , BiO^+ , Bi^+ , присутствуют также продукты фрагментации димеров, а в случае метоксида — и тримеров (ион Bi_3H_2^+). Масс-спектры этоксида и изопропоксида практически идентичны, в них присутствует также пик, отвечающий молекулярному иону $\text{Bi}(\text{OR})_3^+$, который отсутствует в спектре метоксида висмута [243]. Следует отметить отсутствие пиков в масс-спектре $\text{Bi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_3$, отвечающих продуктам фрагментации полимерных молекул, и авторы [243] считают, что данное соединение имеет мономерное строение.

Кристаллические структуры алкоксидов исследованы для *трис*(2,6-диметилфеноксо)- [246] и метилцеллозольвата висмута [247, 248], а рентгенографические и кристаллографические данные для некоторых из них приведены в табл. 4.30 и 4.31. *Трис*(2,6-диметилфеноксо)-висмут кристаллизуется в виде мономера (рис. 4.47). Молекула имеет форму пирамиды, три вершины которой занимают атомы кислорода, а четвертую — неподеленная электронная пара атома висмута. Длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ равны 2,091 Å. Средние величины расстояний $\text{C}-\text{O}$ составляют 1,37 Å, а углов OBiO 123°. В свою очередь кристаллическая структура метилцеллозольвата висмута построена из бесконечных цепей, в которые объединены димерные молекулы. Звено цепочечной структуры включает два атома висмута, имеющих искаженную квадратно-пирамидальную координацию за счет концевой и четырех мостиковых алкоксидных групп. Мостиковые фрагменты являются несимметричными: более короткие межатомные расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ лежат в интервале 2,20—2,21 Å, а более длинные — 2,53—2,58 Å. Высказано предположение, что стереохимически

активная неподеленная электронная пара занимает шестую вершину координационного октаэдра атома висмута.

Висмут метоксид основной BiOOCH_3 (молекулярная масса 256,01) представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы плотностью 5,782 г·см⁻³ [249]. Он может быть получен по реакции взаимодействия оксохлорида висмута с избытком метоксида натрия в среде метилового спирта по уравнению [250]:

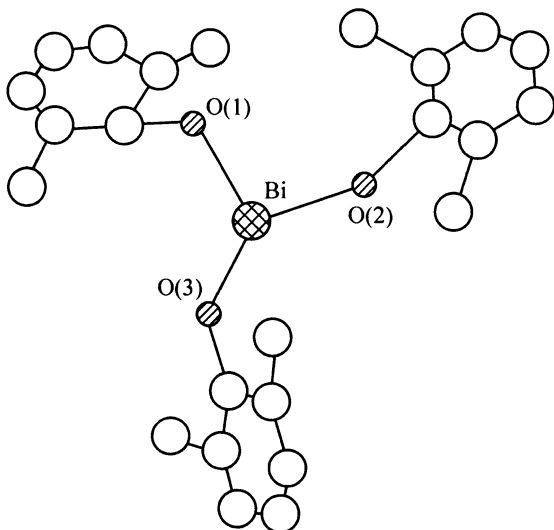
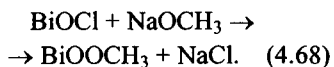


Рис. 4.47. Строение молекулы $\text{Bi}(\text{OC}_6\text{H}_3)(\text{CH}_3)_2)_3$ [246].

Таблица 4.30

Рентгенографические характеристики некоторых алкоксидов висмута

Bi(OMe) ₃ [244]			Bi(OPr-i) ₃ [244]			BiOOMe [249]		
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
7,40	100	100	8,56	100	110	10,513	(≥100)*	001
3,70	31	200	4,96	30	212	3,520	71	101
2,47	10	300	4,31	70	220	3,044	100	102
1,852	35	400	3,25	40	321	2,642	52	110
			2,866	30	411	2,560	40	111, 103
			2,481	10	422	2,365	1	112, 104
			2,390	15	510	2,165	<1	113
			2,154	10	440	2,110	14	005
			1,978	5	532	1,870	31	200
						1,841	17	114
						1,756	<1	201
						1,746	<1	202
						1,751	12	006, 211, 203
						1,594	16	115, 212
						1,524	4	106
						1,511	5	204
						1,452	<1	213, 116

* Очень сильные рефлексы (001) измерены отдельно, интенсивности других рефлексов нормализованы через $I_0 = I_{(102)}$.

Синтез основан на помещении раствора NaOMe в метиловом спирте, содержащем порошок BiOCl, в запаянный сосуд из стекла пирекс, выдержке смеси сутки при 60 °C и в течение двух недель при 110 °C, отмывке продукта от хлорида натрия водой и сушке в вакууме. В [249] показано, что висмут метоксид основной может быть получен также из пентагидрата нитрата висмута при непосредственном взаимодействии с CH_3O^- , который образуется в реакции твердого NaOH с метанолом. При этом наряду с нитратом в качестве исходного соединения могут быть использованы салицилат или перхлорат висмута. Для предотвращения образования оксогидроксокарбоната висмута продукт сушился при 80—90 °C, и он становился стабильным при хранении даже на воздухе в течение месяцев.

Данные термогравиметрического анализа образцов висмута метоксида основного свидетельствуют (рис. 4.48) о том, что процесс термического разложения тонко измельченного и предварительно высушенного при 85 °C продукта (а) протекает за две стадии. При термическом разложении продукта (б), высушенного при комнатной температуре, и его дальнейшем нагреве в термобалансе первая стадия разложения существенно уменьшается, что, по мнению авторов [249], обусловлено частичным об-

Таблица 4.31

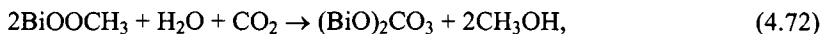
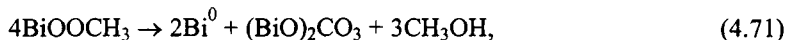
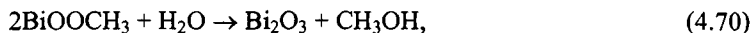
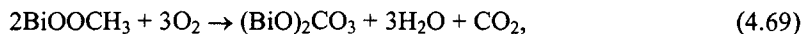
Кристаллографические характеристики некоторых алкоксидов и β -дикетонатов висмута

Соединение	Литература	Сингония	Пространственная группа	$a, b, c, \text{\AA}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	$V, \text{\AA}^3$	Z	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$
								$\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	
$\text{Bi}(\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_3$	[246]	Моноклинная	$P2_1/n$	$a = 11,871$ $b = 11,092$ $c = 17,612$	$\beta = 108,99$	2194	4		1,73
$\text{Bi}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_6$	[247]	Триклинная	$P1$	$a = 10,849$ $b = 12,041$ $c = 13,11$	$\alpha = 66,57$ $\beta = 73,54$ $\gamma = 66,71$	1427 1401	2		2,022
	[248]	»	$P1$	$a = 10,726$ $b = 14,425$ $c = 12,018$	$\alpha = 93,44$ $\beta = 113,66$ $\gamma = 119,56$		2		2,06
BiOOCH_3	[249]	Тетрагональная	$P4/nmm$	$a = 3,740$ $b = 10,513$		147,1			5,782
$2\text{Bi}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOC}\times$ $\times\text{HCOC}(\text{CH}_3)_3)_6\times$ $\times(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\times$ $\times\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	[250]	Моноклинная	$C2/c$	$a = 43,396$ $b = 20,455$ $c = 18,499$	$\beta = 104,27$	15914	8		1,338
$\text{Bi}(\text{O}^i\text{Bu})_3$	[245]	Гексагональная	$6/mmm$	$a = 9,955$ $c = 9,887$		848,55	2	1,9	1,64
$\text{Bi}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_6$	[245]	Моноклинная	$P1$	$a = 10,726$ $b = 14,425$ $c = 12,018$	$\alpha = 93,44$ $\beta = 113,66$ $\gamma = 119,56$	1401	2		2,06
$\text{Bi}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{THF})_3$	[245]	Кубическая	$Pa\bar{3}$	$a = 22,991$ $b = 22,991$ $c = 22,991$		12152	8		1,368

разованием карбоната висмута. Термическое разложение спрессованных образцов BiOOCH_3 (в) протекает быстро и за одну стадию в области температур 250—260 °С.

На рис. 4.48 для сравнения приведена термограмма $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (з), из которой

видно, что температура разложения оксокарбоната висмута значительно выше, чем метоксида. В атмосфере кислорода до температуры 160 °С термическое разложение висмута метоксида основного, согласно данным [249], протекает по уравнению (4.69), а при разложении в инертной (N_2) атмосфере — только с выделением воды. В инертной атмосфере при температуре выше 160 °С процесс протекает по уравнениям (4.71) и (4.72), а на воздухе по уравнениям (4.70) и (4.72), но возможно и по уравнению (4.69):



При недостатке кислорода термическое разложение BiOOCH_3 на воздухе может быть описано уравнением (4.71). Термическое разложение оксокарбоната, как видно из рис. 4.48, полностью происходит при 320°C (уравнение (4.74)). В присутствии кислорода металлический висмут превращается в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (уравнение (4.73)).

Кристаллическая структура BiOOCH_3 исследована в [249, 250]. Расположение атомов в висмут метоксиде основном приведено на рис. 4.49, а рентгенографические и кристаллографические характеристики — в табл. 4.30 и 4.31. Слева в верхней части рисунка приведен общий обзор фрагмента структуры этого соединения. Внизу представлена в [001] проекция положений атомов висмута и кислорода, а справа схема последовательности чередования атомных слоев в структуре BiOOCH_3 вдоль кристаллографической оси c . Висмут метоксид основной кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P4/nmm$. Кристаллическая структура состоит из двойных слоев $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Последовательность слоев формально может быть описана как $(\text{H}_3\text{C}-\text{O}(2)-\text{Bi}-\text{O}(1)-\text{Bi}-\text{O}(2)-\text{C}(\text{H}_3))$. Атомы висмута окружены четырьмя кислородными атомами

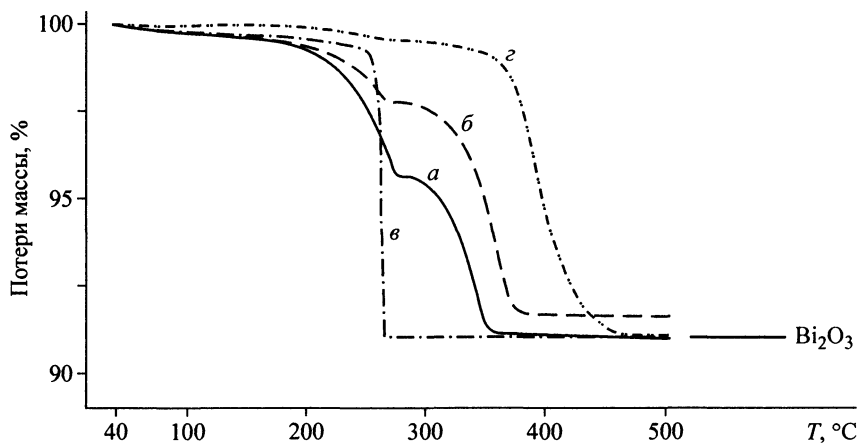


Рис. 4.48. Термогравиметрическая диаграмма различных образцов BiOOCH_3 (а, б, в) и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (г). Кривые разложения сняты в атмосфере кислорода при скорости нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ [249].

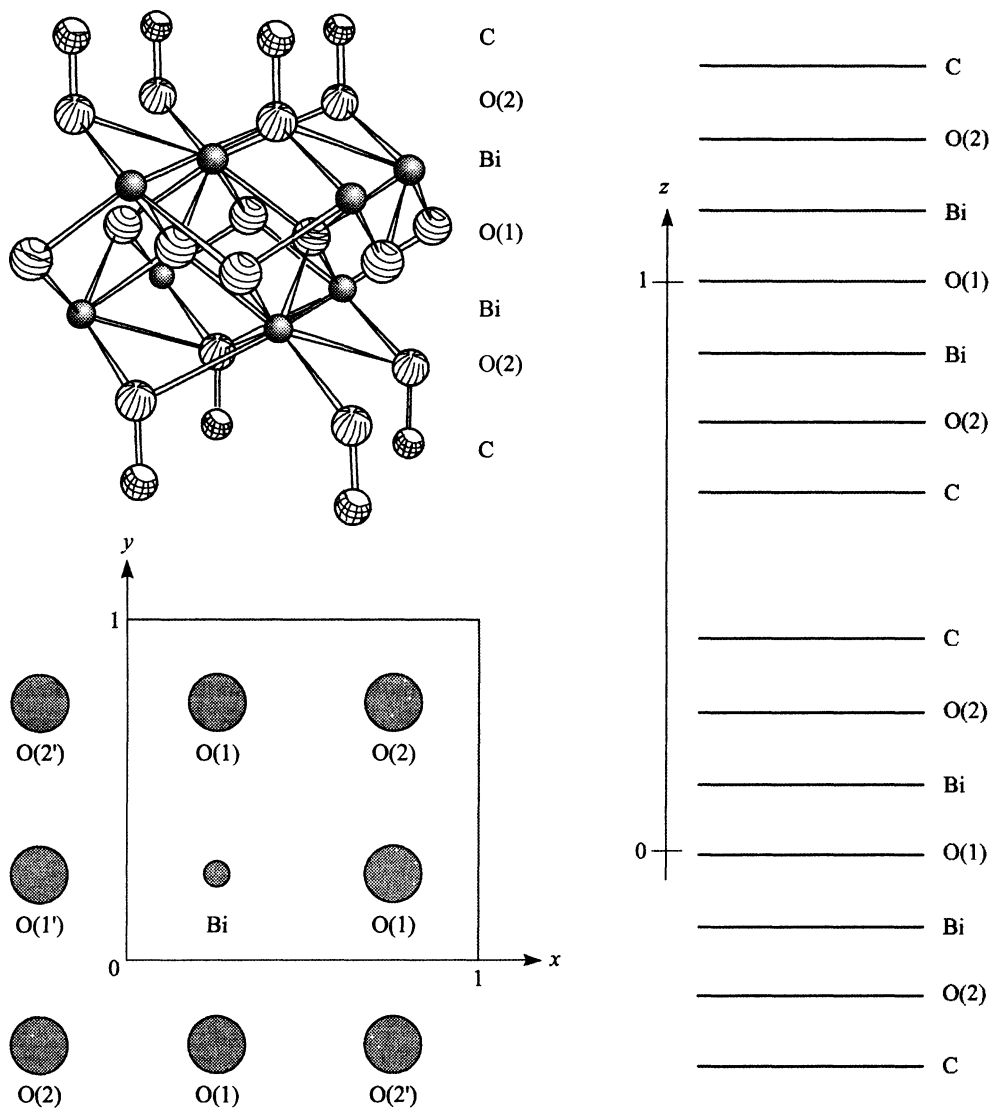


Рис. 4.49. Расположение атомов в кристаллической структуре BiOOCH_3 [249].

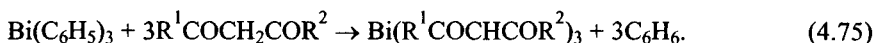
Поясн. см. в тексте.

O(1) с расстоянием $\text{Bi}-\text{O}(1)$, равным $2,295 \text{ \AA}$, и четырьмя атомами O(2) метоксидных групп (расстояние $\text{Bi}-\text{O}(2) = 2,82 \text{ \AA}$). Координационный полиэдр атома висмута может быть описан как искаженная тетрагональная антипризма. Кислородные атомы O(1) тетраэдрически координируются четырьмя атомами висмута, а атомы O(2)

метоксидных групп находятся в искаженной тетрагональной пирамиде и связаны с четырьмя атомами висмута и одним атомом углерода. Относительно короткое расстояние Bi—Bi, равное 3,747 Å, указывает, что метоксидная группа ориентирована параллельно оси z. В работе сделан вывод, что висмут метоксид, подобно β -Bi₂O₃, содержит в своей структуре слои из (Bi₂O₂)²⁺ [249].

Бета-дикетонаты висмута начали исследовать в 90-х годах в связи с перспективностью применения этих соединений для получения пленок ВТСП методом химического осаждения из газовой фазы. Дипивалоилметанат висмута предложено синтезировать как по реакции взаимодействия трет-бутоксид висмута с дипивалоилметаном, так и в результате взаимодействия безводного хлорида висмута с натриевой солью дипивалоилметана в тетрагидрофуране [245]. При этом отмечено, что летучесть и термостабильность дипивалоилметаната висмута ниже, чем у алкоксидов, и он сублимируется лишь на 15 %.

Методы синтеза и физико-химические исследования β -дикетонатов висмута с общей формулой $\text{Bi}(\text{R}^1\text{COCHCOR}^2)_3$ рассмотрены в [251], где $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$ (1); $\text{R}^1 = \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ (2); $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ (3); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_3$ (4) и $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ (5). При этом бета-дикетонаты висмута получали по реакции обмена трифенилвисмута с бета-дикетоном:



Трифенилвисмут предварительно получали из безводного BiCl₃, при нагревании трифенилвисмут плавится, и реакция синтеза идет в результате взаимодействия двух жидких фаз. Синтез β -дикетонатов висмута по реакции взаимодействия трифенилвисмута с бета-дикетонами, как отмечено в [251], обладает существенными преимуществами перед другими методами. При этом имеет место количественный выход висмута в конечный продукт, не требуется абсолютирования растворителей и устраняется трудоемкая стадия отделения не прореагировавших исходных веществ, поскольку реакция идет до конца.

В [252] синтез фторированных β -дикетонатов висмута осуществляли по реакции взаимодействия гидроксида висмута с соответствующим β -дикетонатом при тщательном растирании смеси и слабом нагревании (~50 °C) до образования объемного осадка с желтым оттенком. Полученный продукт очищали сублимацией в вакууме 1×10^{-2} мм рт. ст. и его выход составлял 70—90 %. В свою очередь гидроксид висмута получали в результате нейтрализации висмутсодержащих хлорнокислых растворов гидроксидом калия до pH 7—8. Авторы [252] отмечают, что по сравнению со способом, основанным на использовании в качестве исходного соединения безводного хлорида висмута, синтез и хранение которого связано с большими трудностями, предложенный способ более прост.

Бета-дикетонаты висмута — кристаллические вещества. Дипивалоилметанат и пивалоилтрифторацетонат висмута — бесцветны, гексафторацетилацетонат окрашен

в лимонно-желтый, пивалоилацетонат — в желтый, а гептафтордиметилоктандионат — в светло-оранжевый цвета [251]. Они хорошо растворимы в апротонных органических растворителях, более устойчивы при хранении на воздухе, чем карбоксилаты и алкоксиды висмута, под действием сильных кислот разлагаются. При нагревании в вакууме (0,05 мм рт. ст.) β -дикетонаты количественно испаряются в интервале температур 100—150 °С, а при нагревании в азоте (1 атм) испаряются при 200—300 °С. Из сравнения гексафторацетилацетоната и дипивалоилметаната висмута следует [251], что если радикалы представляют собой перфторалкильные группы, то летучесть данных соединений выше, чем соединений, содержащих углеводородные радикалы. В то же время из сравнения производных пивалоилтрифторацетона и гептафтордиметилоктандиона, пивалоилацетона и дипивалоилметана следует, что при увеличении молекулярной массы соединений температура испарения снижается [251]. Данные по поведению бета-дикетонатов висмута различного состава при нагревании приведены в табл. 4.32.

Масс-спектры β -дикетонатов висмута не содержат пиков, отвечающих ионам, которые являются продуктами фрагментации олигомерных частиц, т.е. β -дикетонаты мономерны в газовой фазе. Под действием электронного удара происходит одновременное отщепление лигандов, их распад и миграция метильных, трет-бутильных групп, а также атомов фтора в соединениях, имеющих фторированные лиганды [204].

На основании данных масс-спектрометрического и термического анализов образцов фторированных β -дикетонатов состава $\text{Bi}(\text{CF}_3\text{—CO—CH—CO—R})$, проведенных в работе [252], следует, что летучесть комплексов в зависимости от типа заместителя R уменьшается в ряду: $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3 > \text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}_3 > \text{CF}_3$. При этом отмечается, что соединения состава $\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COCHCOCCH}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COCH} \times \times \text{COC}(\text{CH}_3)_3)_3$ подвержены олигомеризации при нагревании, в то время как соединение состава $\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COCHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3)_3$ более устойчиво. Последнее делает перспективным использование данного соединения для получения висмутсодержащих сверхпроводников методом химического осаждения из газовой фазы.

Таблица 4.32

Поведение бета-дикетонатов висмута при нагревании [204]

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	
		0,05 мм рт.ст.	N_2 , 1 атм
$\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$	95–97	110–120	200–240
$\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COCHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$	96	130–140	260–290
$\text{Bi}(\text{C}_3\text{F}_7\text{COCHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$	130–132	150–160	270–295
$\text{Bi}((\text{CH}_3)_3\text{CCOCHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$	112–115	120–130	260–290
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COCHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$	105–107	110–120	220–260
$\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COCHCOC}_6\text{H}_5)_3$	128	140–150	270–310

Кристаллическая структура дипивалоилметана висмута исследована в [253], а его кристаллографические характеристики приведены в табл. 4.31. Дипивалоилметанат висмута синтезировали по реакции взаимодействия трифенилвисмута с избытком дипивалоилметана с последующим получением монокристаллов путем перекристаллизации из пентана. На основании рентгеноструктурных исследований дипивалоилметаната висмута состава $\text{Bi}_2\text{L}_6 \cdot 0,5\text{LH}$, где $\text{L} = \text{трет-BuCOCHCOBu}$ -трет показано, что в структуре молекулы ассоциированы в димеры Bi_2L_6 . Каждый из двух независимых димеров расположен в частном положении на оси второго порядка и в центре инверсии. В частном положении на оси второго порядка находится и сольватная молекула HL , которая не принимает участия в координации атомов висмута. В обоих димерах атомы висмута координируют по семь атомов O , а координационный полиэдр BiO_7 охарактеризован как сильно искаженная пентагональная бипирамида. Координационное число атомов висмута в структуре дипивалоилметана висмута равно семи, а их неподеленные электронные пары проявляют стереохимическую активность.

4.10. Сложные висмутосодержащие оксиды

В связи с развитием новых областей электроники в последнее время резко возрос интерес к сложным висмутосодержащим оксидным материалам. Соединения, образующиеся в двойных и многокомпонентных системах оксида висмута (III) с оксидами элементов I—VIII групп, кристаллизуются в различных структурных типах. Показано, что большинство исследованных двойных и сложных оксидных висмутосодержащих систем имеют различные структуры: флюорита, перовскита, пироклора, эвлитина, силленита, бенитоита, слоистого типа и др., что определяет многообразие их свойств. Высокая поляризуемость Bi^{3+} и наличие у него $6s^2$ -неподеленной электронной пары способствует реализации нецентросимметричных кристаллических структур и возникновению пьезо- и сегнетоэлектрических, электро- и магнитооптических, фото- и сверхпроводящих, сцинтилляционных и других свойств. Возможность использования сложных висмутосодержащих оксидов в материаловедении подробно рассмотрена в главе 5.

Из данного класса соединений особо следует выделить соединения со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$), которые образуются только в системах с оксидом висмута и изоструктурны метастабильной $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Висмутовый минерал силленит является очень редким и назван в честь шведского кристаллохимика Ларса Силлена, который впервые установил в 1937 г. существование метастабильной кубической объемноцентрированной модификации оксида висмута (III) — $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, изоструктурной минералу. Следует отметить, что в структурном типе силленита реализуется около 60 индивидуальных соединений $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ с различными М-катионами и многочисленными твердыми растворами. Вопросам синтеза соединений со структурой силленита и

Свойства монокристаллов

Свойство	Соеди				
	Bi ₁₂ SiO ₂₀	Bi ₁₂ GeO ₂₀	Bi ₁₂ TiO ₂₀	Bi ₂₅ GaO ₃₉	Bi ₂₅ FeO ₃₉
Параметр ячейки, Å	10,100	10,145	10,174	10,180	10,190
Плотность рентгенографическая и пикнометрическая, г/см ³	9,203	9,223	9,066	9,35	9,27
Температура плавления, °С	900	923	975*	810*	795*
Теплота плавления, кДж/кг	129	139			
Теплоемкость, Дж/(г·К)	0,244	0,242	0,249	0,224	0,232
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,25	3,25	3,25	3,2	2,8
Область пропускания, мкм	0,4–7	0,4–7	0,44–7	0,4–7	0,45–7
Оптическая активность, град./мм	22**	21	7	20	2,8
Константа Верде, мин/(Э·см)	0,195	0,199	0,206	0,216	
Показатель преломления	2,5424	2,5476	2,5619	2,579	2,5788
Электрооптический коэффициент, г ₄₁₂ нм/В	4,5	4,3	5,9	3,2	
Коэффициент расширения, 1/(К·10 ⁶)	16,9	16	15,2	16,7	16,7
Диэлектрическая проницаемость	52	46	55	34	80
tgδ (f = 1 кГц)	0,05	0,06	0,06	0,07	0,19
Пьезомодуль, d ₁₄ ·10 ¹¹ , Кл/Н	1,01	3,44		3,72	2,92
Электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	~10 ⁻¹⁴	~10 ⁻¹⁴	~10 ⁻¹⁴	~10 ⁻¹²	~10 ⁻¹³
Число атомов в ячейке	66	66	66	65	65

Примечание. * — плавится инконгруэнтно, { } — распадается в твердой фазе: ** — для λ = 0,63 мкм.

установлению закономерностей изменения состава, кристаллического строения и хирооптических свойств (гирации) посвящена обзорная статья Каргина и Скорикова [254], а физико-химические свойства монокристаллов со структурой силленита приведены в табл. 4.33.

Особенности морфологии кристаллов со структурой силленита, выращенных в гидротермальных условиях, исследованы в [255]. В зависимости от состава силленитов выделено три их морфологических типа, относимых по габитусам конечных ростовых форм: 1 — ромбододекаэдрический Bi₁₂SiO₂₀, Bi₁₂GeO₂₀, Bi₁₂TiO₂₀; 2 — тригонритетраэдрический Bi₂₅GaO₄₀, Bi₂₅MnO₄₀, Bi₂₅FeO₄₀, Bi₃₈ZnO₆₀; 3 — кубический Bi₂₅PO₄₀, Bi₂₅VO₄₀.

При взаимодействии оксида висмута (III) с оксидами щелочных металлов в атмосфере кислорода образуются соединения, в которых висмут является пятивалентным: Li₃BiO₄, Li₅BiO₅, Li₇BiO₆ [256], NaBiO₃, KBiO₃, Na₃BiO₄, Na₅BiO₅ [257, 258], а при взаимодействии с оксидом серебра образуется соединение состава Bi₄Ag₁₈O₁₂ [259].

Фазовые равновесия в системе Bi₂O₃—CuO исследованы в [260—262]. При этом установлено образование в данной системе только одного соединения состава

Таблица 4.33

со структурой силленита [254]

нение						
$\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$	$\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$	$\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$	$\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$	$\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$	$\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$	$\text{Bi}_{25}\text{TlO}_{39}$
10,207	10,146	10,151	10,158	10,208	10,164	10,216
9,31	9,08	9,12	9,08	8,987	9,081	9,425
9,27	9,02	9,08	9,05	8,89	9,03	9,33
765*	900	910	900	{765}	{870}	{730}
	132	120	115			
0,219	0,242	0,243	0,245	0,254		0,23
2,8	3,25	3,25	3,2	3,25	3,25	3,1
0,4–7	0,4–7	0,4–7	0,45–7	0,4–7	0,4–7	0,43–7
17	22	21	3,8	~0	24	16
0,213						
2,59	2,54	2,54	2,56			2,58
	4,5	4,3	4,4			
16,8	16,3	16,4	16,4	16	16,3	16,6
63	50	48	52	48	28	
0,08	0,05	0,05	0,06	0,08	0,07	
3,21				2,35	4,05	
$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-14}$			
64,6	66	66	66	67	67	65

Bi_2CuO_4 , плавящегося инконгруэнтно при $875 \pm 5^\circ\text{C}$. Диаграмма состояния (рис. 4.50) этой системы построена в [262]. В области концентраций 0—50 мол. % CuO на кривых нагревания наблюдаются эндотермические эффекты, соответствующие полиморфному превращению $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 730°C , эвтектике $\text{L} \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{CuO}_4$ при 770°C , состав которой соответствует 9 мол. % CuO , и ликвидусу, состоящему из ветвей кристаллизации Bi_2O_3 и Bi_2CuO_4 .

В последнее время резко возрос интерес к висмутовым купратам с целью предварительного синтеза компонентов шихты для сверхпроводящих материалов. Купрат висмута обычно синтезируют по твердофазной технологии, включающей просеивание исходных оксидов, перетирание полученной смеси в этаноле и отжиг ее при $700\text{—}750^\circ\text{C}$ в течение 100—120 ч с двумя промежуточными перетираниями [261]. Более простым является способ получения купрата висмута путем осаждения из смеси растворов азотнокислых солей висмута и меди в разбавленной (5—6%-й) азотной кислоте водным раствором гидроксида натрия при $40\text{—}100^\circ\text{C}$ [263]. В [264, 265] показана возможность механохимического синтеза купрата висмута. В результате сравнения различных способов синтеза в [266] показано, что для получения купрата

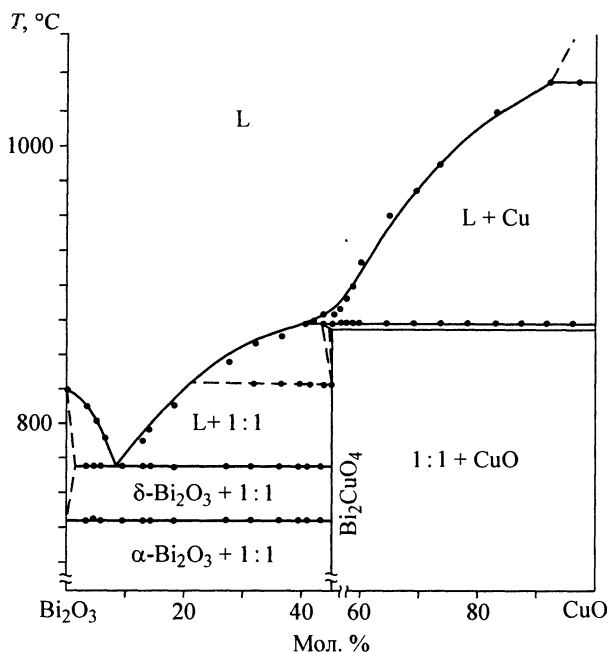


Рис. 4.50. Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ [262].

висмута высокой чистоты и реакционной способности может быть использован способ, основанный на реакции взаимодействия кристаллического оксогидроксонитрата висмута с растворами солей меди. При этом удельная поверхность синтезированных различными способами купратов висмута возрастает в ряду: твердофазный синтез, механохимический синтез, кристаллизация из азотнокислых растворов, гидролитический синтез, и составляет соответственно 1,3, 3,9, 4,8, 13,2 м²/г.

Что касается соединений оксида висмута (III) с элементами второй группы Периодической системы, то

следует отметить, что взаимодействие Bi_2O_3 с MgO протекает по эвтектическому типу без образования промежуточных соединений, а в области концентраций 48—52 мол. % MgO при охлаждении от 740 до 640 °С со скоростью 0,5—1,0 град./мин с последующей закалкой на воздухе в образцах фиксируется фаза со структурой силленита. При последующем нагревании данная фаза распадается в области 640 °С на $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и MgO [267]. При взаимодействии Bi_2O_3 с CaO , SrO и BaO в области 20—45 мол. % MO образуются ромбоздрические растворы, которые имеют высокую кислородную анионную проводимость [268, 269]. При этом установлено также образование ряда промежуточных соединений с соотношением $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MO}$, равным 7 : 5, 1 : 1, 5 : 7, 3 : 7 для системы с CaO и 1 : 1, 2 : 3, 1 : 2 — для системы с оксидом стронция. В бариевой системе перовскит BaBiO_3 содержит висмут в степенях окисления Bi^{3+} и Bi^{5+} , т.е. в данном случае имеет место образование соединения состава $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ [270].

Фазовая диаграмма $\text{BaO—Bi}_2\text{O}_3$ исследована в [271—273]. В результате исследования фазовых соотношений в системе $\text{BaO—BiO}_{1,5}$ в области составов 50—85 мол. % $\text{BiO}_{1,5}$ обнаружен гомологический ряд оксидов состава $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots$; $n = 0, 1, 2, \dots$), члены которого имеют перовскитоподобную структуру и слоисты за счет упорядочения BaO- и BiO- плоскостей [272]. В результате исследования

сечения фазовой диаграммы $\text{BaO}-\text{BiO}_{1,5}-\text{BiO}_{2,5}$ (30—55,5 мол. % $\text{BiO}_{1,5}$) в высокотемпературной области (1000—1150 °C) на воздухе ($P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм) обнаружен гомологический ряд оксидов $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots$; $n = 0, 1, 2, \dots$), члены которого с соотношением $\text{Ba} : \text{Bi}$, равным 5 : 4, 4 : 3 и 3 : 2, имеют слоистую перовскитоподобную структуру [273].

В [274] проведено исследование слоистого оксида состава $\text{BaBiO}_{2,5}$, полученного из BaBiO_3 при температуре 850 °C в атмосфере с 0,1—0,05 % кислорода. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии пр. гр. $P2_1/c$ с параметрами ячейки: $a = 7,3412$, $b = 7,5793$, $c = 6,0722$ Å, $\beta = 99,187^\circ$, $Z = 4$. В структуре выделены слои BiO_x в плоскости bc , состоящие из псевдотригональных бипирамид BiO_4 , а межатомные расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ равны 2,064—2,489 Å. Слои разделены в направлении оси a атомами висмута, расстояния $\text{Ba}-\text{O}$ равны 2,564—3,076 Å. В структуре $\text{BaBiO}_{2,5}$ атомы висмута имеют координационное число 9.

Синтез $\text{K}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{BiO}_{3\pm y}$ исследован в [275] путем изотермического отжига смесей KNO_3 , BaO_2 , Bi_2O_3 ; K_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 и K_2CO_3 , BaO_2 , Bi_2O_3 . Показано, что синтез монофазного продукта может быть осуществлен при отжиге смеси KNO_3 , BaO_2 и Bi_2O_3 в сильной окислительной среде при температуре ниже 600 °C. В двух других случаях формируются многофазные смеси.

Изучение системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ особенно интересно для понимания природы сверхпроводимости в висмутсодержащих сверхпроводниках состава $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{BiO}_3$. Интерес к твердым растворам в системе $\text{BaPbO}-\text{BaBiO}_3$ обусловлен в первую очередь наличием сверхпроводящих свойств у образцов, содержащих до 35 мол. % BaBiO_3 , имеющих структуру перовскита [276—278]. Перовскитная структура этих соединений имеет моноклинные искажения, обнаруживаемые по расщеплениям дифракционных линий [277, 278]. Синтезируют данные твердые растворы обычно по керамической технологии путем высокотемпературного обжига диоксидов свинца, бария и оксида висмута (III) при 1170 К в течение нескольких часов [278]. В работе [279] предложен быстропотекающий механохимический метод синтеза твердых растворов системы $\text{BaPbO}_3-\text{BaBiO}_3$. Показано, что в полученных образцах отсутствуют дальнедействующие искажения перовскитных ячеек, что может способствовать появлению у них новых свойств, отличающих от таковых для термически синтезированных образцов.

Наряду с купратами висмута практический интерес представляют германаты висмута состава $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, монокристаллы первого из которых являются одними из перспективных материалов для регистрации электронов и γ -излучения, а второго — электрооптическим и акустооптическим материалом.

Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ исследованы в работах [280—282], а диаграмма состояния данной системы приведена на рис. 4.51. В данной системе образуются соединения со структурой: силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, плавящегося конгруэнтно при 923 °C; эвлитина, плавящегося конгруэнтно при 1050 °C; бенитоита $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$,

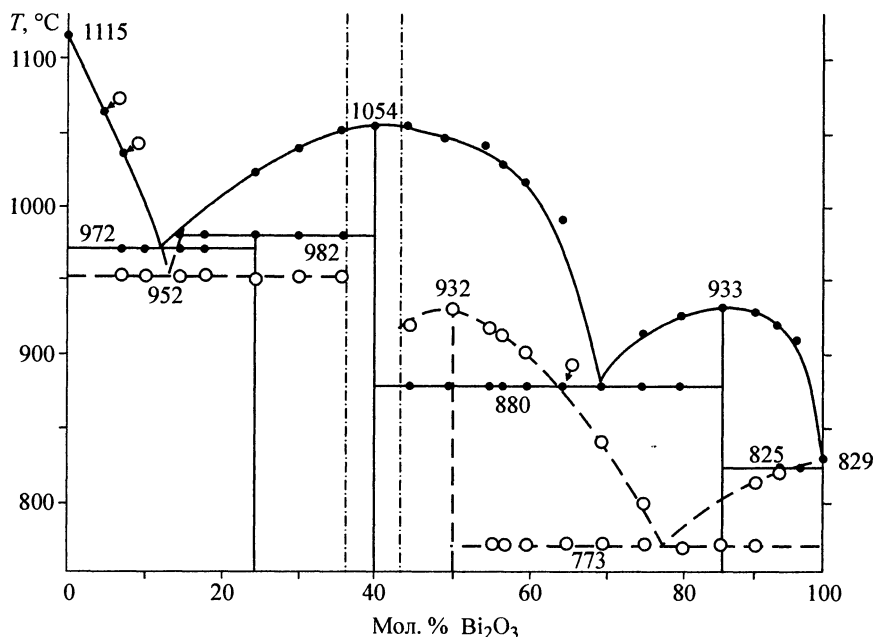


Рис. 4.51. Диаграмма состояния стабильного (сплошные линии) и метастабильного (штриховые) равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ [281].

плавящегося инкогруэнтно при 998°C . В [283] методом вибрационного фазового анализа температуры конгруэнтного плавления $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ определены равными 1061 ± 2 и $932 \pm 2^\circ\text{C}$ соответственно. При кристаллизации расплава в этой системе образуются метастабильное соединение Bi_2GeO_5 и твердый раствор на основе δ -модификации оксида висмута в качестве промежуточных продуктов реакции. Там же показано, что последовательность образования фаз определяется диффузией оксида висмута через слой продуктов реакции к зерну GeO_2 . Кристаллографические

Таблица 4.34

Кристаллографические характеристики германатов висмута [281]

Характеристика	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Bi_2GeO_5	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$
$\text{GeO}_2 : \text{Bi}_2\text{O}_3$	3 : 1	3 : 2	1 : 1	1 : 6
Пространственная группа	$R\bar{6}_3/m$	$I4_3d$	$CmcZ_1$	$I23$
Сингония	Гексагональная	Кубическая	Орторомбическая	Кубическая
Z	2	4	4	2
Параметры ячейки, Å	$a = 7,006$ $b = 9,786$	$a = 1,053$	$a = 15,69$ $b = 5,492$ $c = 5,383$	$a = 10,146$

характеристики образующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ соединений приведены в табл. 4.34.

Синтез $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ может быть осуществлен по керамической технологии путем смешивания оксидов при молярном отношении $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$, равном 2 : 3 или 6 : 1, и медленном нагреве смеси до $\sim 800^\circ\text{C}$ [284]. При керамическом способе синтеза недостаточная гомогенизация твердых соединений висмута германия осложняет получение однородного материала. Кроме того, процесс сплавления оксидов в платиновом тигле трудно контролируем, монокристаллы загрязнены включениями платины и метастабильных фаз Bi_2GeO_5 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, образующихся при охлаждении [282, 285]. В [286, 287] показано, что предварительная обработка исходной смеси оксидов висмута и германия раствором аммиака приводит к резкому возрастанию скорости твердофазного взаимодействия при $450\text{--}620^\circ\text{C}$.

Наряду с керамическим показана возможность механохимического [288] и гидротермального [289] способов синтеза германатов висмута. В случае гидротермального синтеза, осуществляемого при $300\text{--}450^\circ\text{C}$ и $40\text{--}80$ МПа, фаза $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ не образуется. При необходимости она может быть синтезирована по керамической технологии при $920\text{--}950^\circ\text{C}$ или получена в виде кристалла из расплава по методу Чохральского (см. [290]).

Известен также гидролитический способ, основанный на взаимодействии соединений висмута и германия в растворе при pH 5—7 [291], а также осаждении германата висмута при pH 7—10 из смеси кислого висмутсодержащего раствора с германийсодержащим щелочным раствором [292]. Исследование условий синтеза германатов висмута в неводных растворителях проведено в [293].

Германаты висмута могут быть синтезированы также по реакции взаимодействия кристаллического оксогидроксонитрата висмута с растворами германата аммония при температуре $60\text{--}90^\circ\text{C}$ и pH 8—10 [287]. В результате сравнения способов синтеза германата висмута состава $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ установлено, что удельная поверхность образцов возрастает в ряду: твердофазный синтез, гидролитическая переработка, механохимическая активация и равна соответственно, $\text{м}^2/\text{г}$: 0,8, 1,8, 5,0, а насыпная плотность продукта при этом составляет, $\text{г}/\text{см}^3$: 3,22, 0,77, 0,63. Показано, что преимуществом гидролитического способа синтеза германата висмута, по сравнению с твердофазным и механохимическим способами, является возможность совмещения процесса получения шихты германата висмута с процессом очистки висмута от примесных металлов.

Литература

1. Факеев А. А. Состояние производства и качества соединений висмута реактивных квалификаций и особой чистоты// Висмутовые соединения и материалы: Мат-лы науч.-практ. конф. — Коктебель; Челябинск, 1992. — С. 4.
2. Sillen L. G. Crystal structure of monoclinic $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr. — 1941. — Bd. A 103. — S. 274—290.

3. **Aurivillius B., Sillen L. G.** Polymorphism of bismuth trioxide// *Nature*. — 1945. — Vol. 155, N 3932. — P. 305—306.
4. **Sillen L. G.** X-ray studies of Bismuth Trioxide// *Arkiv Kemi. miner. geologi*. — 1937. — Ser. A12, N 18. — P. 1—15.
5. **Shumb W. S., Rittner E. S.** Polymorphism of bismuth trioxide// *J. Amer. Chem. Soc.* — 1943. — Vol. 65, N 6. — P. 1055—1060.
6. **Levin E. M., Roth R. S.** Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi_2O_3 // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* — 1964. — Vol. 68A, N 2. — P. 189—195.
7. **Levin E. M., Roth R. S.** Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi_2O_3 // *Ibid.* — P. 197—206.
8. **Фомченков Л. П., Майер А. А., Грачева Н. А.** Полиморфизм окиси висмута// *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* — 1974. — Т. 10, № 11. — С. 2020—2023.
9. **Harwig N. A., Gerards A. G.** The polymorphism of bismuth sesquioxide// *Thermochim. Acta*. — 1979. — Vol. 28, N 1. — P. 121—131.
10. **Gattow G., Schröder H.** Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Wismut (III)-oxid ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)// *Z. Anorg. Allgem. Chem.* — 1962. — Bd. 318, H. 3—4. — S. 176—189.
11. **Gattow G., Schutze D.** Über ein wismuth (III)-oxid mit höherem Sauerstoffgehalt (β -Modifikation)// *Ibid.* — 1964. — Bd. 328, H. 1—2. — S. 44—68.
12. **Harwig H. A.** On the structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ and δ -phases// *Ibid.* — 1978. — Bd. 444, H. 2. — S. 151—166.
13. **Medernach J. W., Snyder R. L.** Powder diffraction patterns and structures of the Bismuth oxides// *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1978. — Vol. 61, N 11—12. — P. 494—497.
14. **Каргин Ю. Ф.** Синтез, строение и свойства оксидных соединений висмута со структурой силленита: Дисс. ... докт. хим. наук/ ИОНХ. — М., 1998. — 305 с.
15. **Каргин Ю. Ф.** Термическая устойчивость $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорган. химии*. — 1993. — Т. 38, № 10. — С. 1639.
16. **Radaev S. F., Simonov V. I., Kargin Yu. F.** Structural features of γ -phase Bi_2O_3 and its place in the sillenite family// *Acta Crystallogr.* — 1992. — Vol. B48. — P. 604—609.
17. **Malmros G.** Crystal structure of monoclinic $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *Acta Chem. Scand.* — 1970. — Vol. 24, N 2. — P. 384—396.
18. **Aurivillius B., Malmros G.** Crystal structure of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *K. Tekn. Högsk. Handl.* — 1972. — Vol. 291. — P. 544—562.
19. **Романов А. Н., Шашкин Д. П., Хаула Е. В.** Получение и свойства оксидов висмута Bi_2O_3 и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорган. химии*. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 570—574.
20. **Blower S. K., Greaves C.** The structure of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from powder neutron diffraction data// *Acta Crystallogr.* — 1988. — Vol. C44. — P. 587—589.
21. **Oberschmid R.** Adsorption centers of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals// *Phys. Status Solidi (a)*. — 1985. — Vol. 89, N 1. — P. 263—270.
22. **Kargin Yu. F., Skorikov V. M.** Photorefractive crystals of the sillenite structure// *Ferroelectrics*. — 1995. — Vol. 167. — P. 257—265.
23. **Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein J. L.** Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 47, N 10. — P. 4034—4041.

24. Каргин Ю. Ф., Марьян А. А., Скориков В. М. Кристаллохимия пьезоэлектриков со структурой силленита// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1982. — Т. 18, № 10. — С. 1605—1614.
25. Craig D. C., Stephenson N. S. Structural studies of some body centered cubic phases of mixed oxides involving Bi_2O_3 : the structures of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ // J. Solid State Chem. — 1975. — Vol. 15, N 1. — P. 1—8.
26. Khachani N., Devalette M., Hagenmuller P. Sur la Stoechiometrie de la Variete Allotropique γ de Bi_2O_3 // Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1986. — Bd. 533, H. 1. — P. 93—98.
27. Каргин Ю. Ф., Щенев А. В., Рунов Н. Н. Термическая устойчивость смешанного оксида висмута Bi_2O_4 // Журн. неорган. химии. — 1993. — Т. 38, № 12. — С. 1972—1974.
28. Батор В. Н., Пахомов В. И., Сафронов Г. М., Федоров П. М. О природе фаз со структурой $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (силленит-фаза)// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1973. — Т. 9. — С. 1576—1580.
29. Сперанская Е. И., Скориков В. М. К вопросу о силлените// Там же. — 1974. — Т. 10, № 11. — С. 1733—1736.
30. Betsch R. J., White W. B. Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite — structure bismuth oxide derivatives// Spectrochim. Acta. — 1978. — Vol. 34A, N 5. — P. 505—514.
31. Rao C. N. R., Rao G. V. S., Ramdas S. Phase transformations and electrical properties of bismuth sesquioxide// J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 73, N 3. — P. 672—675.
32. Ponde R. K., Keer H. V., Biswas A. B. Studies on the structural and thermal properties of bismuth sesquioxide// Proc. of Symposium on Phase Transformations and Phase Equilibria. — Bangalor, 1975. — P. 444—451.
33. Завьялова А. А., Имамов Р. М., Пинскер З. Г. Электронографическое исследование системы Bi—O в тонких слоях// Кристаллография. — 1964. — Т. 9, вып. 6. — С. 857—863.
34. Завьялова А. А., Имамов Р. М. К вопросу о кубической структуре $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // Там же. — 1969. — Т. 14, вып. 2. — С. 331—333.
35. Medernach J. W., Snyder R. L. Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides// J. Amer. Ceram. Soc. — 1978. — Vol. 61, N 11—12. — P. 494—497.
36. Давидович Р. Л., Буслаев Ю. А. Стереохимия галогенидных и кислородных соединений висмута (III)// Координац. химия. — 1988. — Т. 14, вып. 8. — С. 1011—1036.
37. Powder Diffraction file/ J.C.P.D.S. — USA, Pennsylvania, 1985.
38. Harwig H. A., Gerards A. G. Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of bismuth sesquioxide// J. Solid State Chem. — 1978. — Vol. 26. — P. 265—274.
39. Mellor J. W. A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry. — London, 1947. — Vol. 9. — P. 650—658.
40. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — 382 с.
41. Panchout, Duval C. Sur. La thermogravimetric des precipites analytiques. XLVII. Dosage du Bismuth// Anal. Chim. Acta. — 1951. — Vol. 5, N 2. — P. 170—184.
42. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 2/ Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 338 с.

43. **Карякин Ю. В., Ангелов И. И.** Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
44. **Михайлов Ю. И., Юхин Ю. М., Щербинина В. И., Логвиненко В. А.** Термический анализ основного нитрата висмута// Журн. неорганической химии. — 1991. — Т. 36, вып. 8. — С. 1917—1918.
45. **Михайлов Ю. И., Юхин Ю. М., Щербинина В. И.** О термическом разложении основного нитрата висмута// Сиб. хим. журн. — 1993. — № 3. — С. 144—149.
46. **Kodama H.** Synthesis of new compound $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ by thermal decomposition// J. Solid State Chem. — 1994. — Vol. 112, N 1. — P. 27—30.
47. **Юхин Ю. М., Подкопаев О. И., Лимасова Т. И. и др.** О взаимодействии основного нитрата висмута с растворами едкого натра// Журн. прикладной химии. — 1992. — Т. 65, вып. 5. — С. 1042—1047.
48. **Henmi H., Hirayama T., Sawada Y. et al.** Thermal decomposition of basic bismuth carbonate under high pressures of carbon dioxide and nitrogen up to 50 atm// Thermochim. Acta. — 1987. — Vol. 114, N 2. — P. 393—396.
49. **Taylor P., Sunder S., Lopata V. J.** Structure, spectra and stability of solid bismuth carbonates// Can. J. Chem. — 1984. — Vol. 62, N 12. — P. 2863—2873.
50. **Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Данилова Л. Е.** О взаимодействии оксокарбоната висмута (III) с растворами гидроксида натрия// Журн. прикладной химии. — 1999. — Т. 12, вып. 4. — С. 552—556.
51. **Radecki A., Wesolowski M.** The thermal decomposition of bismuth (III) compounds used in medicine// Thermochim. Acta. — 1976. — Vol. 17, N 2. — P. 217—219.
52. **Mansour S. A. A.** Thermal decomposition of anhydrous bismuth citrate// Ibid. — 1994. — Vol. 233, N 2. — P. 257—268.
53. **Айнекенова Р. Р., Толоконникова Л. И., Маймеков З. Н.** Экологически чистый способ получения оксида висмута// Охрана и рациональное использование водных ресурсов, атмосферного бассейна и отходов производства: Мат-лы Республ. науч.-техн. конф. — Фрунзе, 1991. — С. 129—130.
54. **Щербинина В. Н., Гаврилова И. А., Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И.** Термическое разложение висмуторганических соединений// Висмутовые соединения и материалы: Мат-лы науч.-практ. конф. — Челябинск; Коктебель, 1992. — С. 45—46.
55. **Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И., Афонина Л. И., Подкопаев О. И.** Синтез оксида висмута особой чистоты// Высокочистые вещества. — 1996. — № 4. — С. 62—71.
56. **Волосникова Л. М., Исмаилов Х. Р., Темурджанов Х. Т. и др.** Гидрометаллургический способ получения оксида висмута// Цветные металлы. — 1983. — N 10. — С. 32—34.
57. **Wang Z.** Производство окиси висмута гидролитически// Huaxue Shijie. — 1984. — Vol. 25(2). — P. 42—43.
58. **Маргулис В. Е., Гришанкина Н. С., Новоселова В. П., Малетина Е. Д.** О гидролизе сульфатов висмута// Журн. неорганической химии. — 1967. — Т. 12, вып. 8. — С. 2036—2040.
59. **Taylor P., Lopata V. J.** Some phase relationships between basic bismuth chlorides in aqueous solutions at 25 °C// Can. J. Chem. — 1987. — Vol. 65. — P. 2824—2829.
60. **Полывинный И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А.** Висмут. — Алма-Ата: Наука, 1989. — 316 с.

61. А.с. 175933 СССР, МКИ С01G 29/00. Способ получения окиси висмута/ С. М. Архипов, О. Н. Бреусов, Г. Е. Ревзин, Г. Г. Урьев. — № 935571; Заявлено 21.12.64// Открытия. Изобретения. — 1965. — № 21. — С. 13.
62. А.с. 666134 СССР, МКИ С01G 29/00. Способ получения окиси висмута/ Г.Е. Ревзин, С. М. Архипов, Т. В. Ревзина. — № 2563509; Заявлено 3.01.78, опубл. 8.06.79.
63. А.с. 1421700 СССР, МКИ С01G 29/00. Способ получения окиси висмута/ А. А. Логинов, Р. Л. Давидович, М. А. Медков — № 4019016/31-26; Заявлено 17.01.86// Открытия. Изобретения. — 1988. — № 33. — С. 90.
64. А.с. 814874 СССР, МКИ С01G 29/00. Способ получения окиси висмута/ М. А. Медков, Р. Л. Давидович, Е. Г. Ипполитов. — № 2769196/23-26; Заявлено 23.05.79// Открытия. Изобретения. — 1981. — № 11. — С. 86.
65. Юхин Ю. М., Барышников Н. В., Афонина Л. И. и др. Получение оксида висмута по гидролитической технологии// Цветные металлы. — 1989. — № 12. — С. 37—41.
66. Юхин Ю. М., Корженевский Л. А., Дроздова Л. И. и др. Гидрометаллургическая переработка медно-висмутовых концентратов с получением оксида висмута// Комплексное использование минерального сырья. — 1987. — № 2. — С. 69—74.
67. Скориков В. М., Каргин Ю. Ф. Химия оксидных соединений висмута// Исследования по неорганической химии и химической технологии. — М.: Наука, 1988. — С. 261—278.
68. Висмутовые соединения и материалы: Мат-лы науч.-практ. конф./ Под ред. Ю. И. Михайлова, Ю. М. Юхина. — Коктебель; Челябинск, 1992. — 148 с.
69. Сафонова В. И., Луничева Е. В., Сазикова Л. А. и др. Разработка технологии получения оксида висмута реактивных квалификаций// Тез. докл. 3-го Всесоюз. совещ. по хим. реактивам "Состояние и перспективы развития ассортимента химических реактивов для важных отраслей народного хозяйства и научных исследований". Ч. 2. — Ашхабад, 1989. — С. 90.
70. Srivastava A., Gunjkar V. G., Sinha A. P. B. Thermoanalytical studies of zinc citrate, bismuth citrate and calcium citrate// Thermochim. Acta. — 1987. — Vol. 117. — P. 201—217.
71. Пат. 89-1246140 Япония, МКИ С01G 29/00. Получение оксида висмута с малым размером зерна/ Х. Мацуи, И. Накагава, К. Като. — № 63-72708; Заявлено 25.03.88, опубл. 02.10.89. (РЖХ, 1990, 17 л 148).
72. А.с. 1745679 СССР, МКИ С01D 15/02. Получение высокодисперсных металлических оксидов/ Ф. Н. Капуцкий, И. А. Башмаков, Л. В. Соловьева, В. П. Новиков. — № 4823939; Заявлено 17.01.86, опубл. 07.09.88// Открытия. Изобретения. — 1992. — № 25. — С. 80.
73. Туревская Е. П., Берго В. Г., Яновская М. И., Турова Н. Я. О синтезе кристаллического оксида висмута при гидролизе алкоголята висмута// Журн. неорган. химии. — 1996. — Т. 41, вып. 5. — С. 721—725.
74. Пат. 61-136922 Япония, МКИ С011G 29/00. Получение высокодисперсного оксида висмута/ К. Сигэки, Я. Осаму. — № 59 — 26.02.99. Заявлено 10.12.84, опубл. 24.06.86. (РЖХ, 1987, 16Л95).
75. Воскресенская Е. Н., Куртеева Л. И., Аншиц А. Г. Новые катализаторы процесса окислительной димеризации метана на основе Bi_2O_3 // Нефтехимия. — 1991. — Т. 31, № 3. — С. 416—421.

76. Рыков А. И., Павлюхин Ю. Т., Болдырев В. В. и др. Структура аморфных оксидов Bi_2O_3 и BiFeO_3 , получающихся при механической активации// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1986. — Вып. 2. — С. 36—44.
77. Завьялова А. А., Имамов Р. В., Пинскер З. Г. Определение кристаллической структуры гексагональной фазы BiO // Кристаллография. — 1965. — Т. 10, № 4. — С. 480—484.
78. Физико-химические свойства окислов: Справочник/ Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1969. — 471 с.
79. Watt G. W., More T. Some reaction of trisodium monobismuthide in liquid ammonia// J. Amer. Chem. Soc. — 1948. — Vol. 70, N 3. — P. 1197—1200.
80. Основы металлургии. Т. 5/ Отв. ред. Н. С. Грейвер, Н. П. Сажин, И. А. Стригин, А. В. Троицкий. — М.: Металлургия, 1968. — С. 538—588.
81. Ключников Н. Г. Неорганический синтез. — М.: Просвещение, 1988. — 240 с.
82. Gattow G., Kiel G. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1965. — Bd. 335, H. 1—2. — S. 61—73.
83. Herpin P., Sudarsanan K. Structure cristalline du nitrate de bismuth hydrate// Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. — 1965. — Vol. 88, N 4. — P. 590—594.
84. Lazarini F. Redetermination of the structure of bismuth (III) nitrate pentahydrate, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. — 1985. — Vol. C41, N 8. — P. 1144—1145.
85. Turtoi D., Jonescu I. Studiul proprietatilor de schimb anionic ale azotatului basic de bismut// Rev. Chim. (RSR). — 1971. — Vol. 22, N 11. — P. 670—673.
86. Anand P. S., Baxi D. R. Preparation and ion-exchange properties of basic bismuth nitrate// Indian J. Technol. — 1978. — Vol. 16, N 5. — P. 198—200.
87. Taylor P., Wood D. D., Lopata V. J. Atomic energy of Canada Limited Report, AECL-9554, 1988.
88. Kodama H. The removal and solidification of halogenide ions using a new inorganic compound// Bull. Chem. Soc. Jap. — 1994. — Vol. 67, N 7. — P. 1788—1791.
89. Rutten G. M. Das System Wismuthoxid, Salpetersäure und Wasser// Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1902. — Bd. 30, H. 5. — S. 342—405.
90. Hepner B. Untersuchungen über Wismutverbindungen// Archiv. Pharmazie. — 1926. — Bd. 264. — S. 55—65.
91. Gattow G., Schott D. Zur Hydrolyse von salpetersauren Bi^{3+} — Lösungen// Z. Anorg. Chem. — 1963. — Bd. 324, H. 1—2. — S. 31—47.
92. Рязанов И. П., Чурмантеева Л. В. Действие основания и сульфидов моноэтанолamina на соли металлов IV и V аналитических групп// Труды комис. по аналит. химии АН СССР. — 1954. — Т. V(VIII). — С. 106—111.
93. Кадошникова Н. В., Каргин Ю. Ф., Скориков В. М. Изучение условий осаждения висмута из нитратного раствора моноэтаноламином// Журн. неорганич. химии. — 1993. — Т. 38, № 10. — С. 1640—1643.
94. Lazarini F. On the hydrolysis of bismuth (III) nitrate — the predominant role of cation $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ // Bull. Bismuth Inst. — 1981. — N 32. — P. 3—8.
95. Озол Я. К. Кристаллы висмутитнитрата $2\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Изв. АН Латв. ССР. — 1950. — № 6 (35). — С. 49—52.

96. **Lazarini F.** Bismuth basic nitrate $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5$ // *Acta Crystallogr.* — 1979. — Vol. B35, N 2. — P. 448—450.
97. **Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Ворсина И. А.** О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута// *Сиб. хим. журн.* — 1993. — Вып. 3. — С. 13—19.
98. **Sundvall B.** Crystal and molecular structure of tetraoxotetrahydroxobismuth (III) nitrate uino-hydrate// *Acta Chem. Scand.* — 1979. — Vol. A33, N 3. — P. 219—224.
99. **Озол Я. К.** Модификация висмутилнитрата $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Изв. АН Латв. ССР.* — 1950. — № 5 (34). — С. 83—89.
100. **Lazarini F.** Tetra- μ_3 -hydroxo-tetra- μ_3 -oxo-hexabismuth (III) nitrate tetrahydrate $[\text{Bi}_6\text{O}_4 \times (\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 4\text{H}_2\text{O}$ // *Cryct. Struct. Commun.* — 1979. — Vol. 8. — P. 69—74.
101. **Озол Я. К.** Исследование висмутилнитратов// *Изв. АН Латв. ССР.* — 1950. — № 4 (33). — С. 87—93.
102. **Lazarini F.** The crystal structure of bismuth basic nitrate, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.* — 1978. — Vol. 34, N 11. — P. 3169—3173.
103. **Brcic B. S., Kolar D., Lazarini F., Malesic M.** Die Oxudation von Wismut in verdünnter Salpetersäure mit atmosphärischem Sauertoff// *Monatshefte für Chemie.* — 1973. — Bd. 104. — S. 365—375.
104. **Юхин Ю. М., Лимасова Т. И., Подкопаев О. И., Данилова Л. Е.** О взаимодействии основного нитрата висмута с растворами аммиака// *Сиб. хим. журн.* — 1992. — Вып. 2. — С. 71—76.
105. **Щербинина В. Н., Михайлов Ю. И., Юхин Ю. М.** Спектроскопическое изучение реакции термического разложения основного нитрата висмута// *Журн. неорган. химии.* — 1994. — Т. 39, вып. 5. — С. 815—819.
106. **Hepner B., Likiernik A.** Untersuchungen über Wismutverbindungen// *Archiv. Pharmazie.* — 1926. — Bd. 264. — S. 46—55.
107. **Olin A.** The hydrolysis of bismuth (III) in perchlorate medium// *Acta Chem. Scand.* — 1957. — Vol. 11, N 9. — P. 1445—1456.
108. **Lazarini F.** Thermal dehydration of some basic bismuth nitrates// *Thermochim. Acta.* — 1981. — Vol. 46, N 1. — P. 53—55.
109. **Логвиненко В. А., Паулик Ф., Паулик И.** Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1989. — 110 с.
110. **Keramidas K. G., Vountsas G. P., Reutzeperis P. I.** The crystal structure of BiOCl // *Zeitschr. für Krist.* — 1993. — Bd. 205. — H. 1. — S. 35—40.
111. **Dersiche Z., Trinel—Dufour M. C., Pouillard G., Perrot P.** Le diagramme Bi_2O_3 - $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ // *Bull. Soc. Chim. France.* — 1979. — N 11—12. — P. 468—470.
112. **Маргулис Е. В., Гришанкина Н. С., Копылов Н. И.** О термическом разложении сульфата висмута// *Журн. неорган. химии.* — 1965. — Т. 10, вып. 10. — С. 2304—2309.
113. **Aurivillius B.** Pyrolysis products of $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. Crystal structures of $\text{Bi}_{26}\text{O}_{27}(\text{SO}_4)_{12}$ and $\text{Bi}_{14}\text{O}_{16}(\text{SO}_4)_5$ // *Acta Chem. Scand.* — 1987. — Ser. A41. — P. 415—422.
114. **Aurivillius B.** Pyrolysis products of $\text{Bi}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ // *Ibid.* — 1988. — Ser. A42. — P. 95—110.
115. **Stanley C. J., Roberts A. C., Harris D. C. et al.** Cannonite, $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, a new mineral from Marysvale, Utah, USA// *Mineral. Mag.* — 1992. — Vol. 56. — P. 605—609.

116. Маргулис В. Е., Гришанкина Н. С., Новоселова В. П., Малетина Е. Д. О гидролизе сульфатов висмута// Журн. неорганической химии. — 1967. — Т. 12, вып. 8. — С. 2036—2040.
117. Graunar M., Lazarini F. Di-m-hydroxo-bis[aquasulfatobismuth(III)]// Acta Crystallogr. — 1982. — Vol. 38B, N 11. — P. 2879—2881.
118. Golic L., Graunar M., Lazarini F. Catena Di-m-hydroxo-m₃-oxo-dibismuth(III) sulfate// Acta Crystallogr. — 1982. — Vol. 38B, N 11. — P. 2881—2883.
119. Справочник по редким металлам/ Пер. с англ. под ред. В. Е. Плющева. — М.: Мир, 1965. — 947 с.
120. Федоров П. И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий: Уч. пособие/ МИХМ. — М., 1986. — 92 с.
121. Aurivillius B. The crystal structures of Bi₂O₂SO₄·H₂O and BiOHSeO₄·H₂O// Acta Chem. Scand. — 1964. — Vol. 18. — P. 2375—2378.
122. Кочубей Л. А., Маргулис В. Е., Вершинина Ф. И., Воробьева Л. В. Система Na₂SO₄—Bi₂(SO₄)₃// Журн. неорганической химии. — 1981. — Т. 26, вып. 10. — С. 2881—2883.
123. Кочубей Л. А., Маргулис В. Е., Вершинина Ф. И. Система K₂SO₄—Bi₂(SO₄)₃// Там же. — 1980. — Т. 25, вып. 10. — С. 2801—2803.
124. Чернова Е. К., Ярославцев А. Б., Прозоровская З. Н. и др. Физико-химические исследования моно- и тригидрата кислого сульфата висмута (III)// Там же. — 1989. — Т. 34, вып. 1. — С. 67—70.
125. Иванова Т. А., Бабаева В. П., Росоловский В. Я. Перхлоратные соединения висмута (III)// Там же. — 1987. — Т. 32, вып. 11. — С. 2706—2710.
126. Fichter Fr., Jenny E. Perchlorates of bismuth and antimony// Helv. Chim. Acta. — 1923. — Vol. 6. — P. 227—232.
127. Prytz M., Nagel P. Amphoteric oxide hydrates, the solutions of their hydrolyzable salts and their compounds of high molecular weight. XXXI. Hydrolysis and properties of bismuth perchlorate// Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1936. — Bd. 227. — S. 65—80.
128. Holberg D., Kraus J., Holmuberg R. W. et al. Hydrolytic behavior of metal ions. VIII. Ultracentrifugation of bismuth (III) in perchlorate solutions// J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 5506—5510.
129. Sundvall B. Crystal structure of tetraoxotetrahydroxohexabismuth (III) perchlorate heptahydrate, Bi₆O₄(HO)₄(ClO₄)₆·7H₂O: An x-ray and neutron diffraction study// Inorg. Chem. — 1983. — Vol. 22. — P. 1906—1912.
130. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. — 8 Auflage Wismut. — Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, GmbH, 1964. — 866 s.
131. Hubicki W., Dabkowska M. Bismuthyl perchlorate// Ann. Univ. M. Curie — Sklodowska, Lublin — Polonia. — 1950. — Sect. AA. — Vol. 5, N 1. — P. 65—72.
132. Jacobs P. W. M., Whitehead H. M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate// Chem. Rev. — 1969. — Vol. 69, N 4. — P. 551—590.
133. Жаровский Ф. Г. О растворимости фосфатов// Тр. Ком. по аналит. химии. — 1951. — Т. 3, № 6. — С. 101—115.
134. Кротова И. К., Чепелевецкий М. Л. Методы определения ортофосфатов, основанные на осаждении BiPO₄ в кислой среде// Сообщ. о научно-исслед. работах и новой техн. научн. ин-та по удобрениям и инсектофунгицидам. — 1958. — Вып. 10. — С. 58—67.

135. Коваленко П. Н., Багдасаров К. Н. Полярографический метод определения растворимости фосфата висмута// Уч. зап. Ростовск.-н/Д ун-та. — 1958. — Т. 41. — С. 107—111.
136. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов. — М.; Л.: Химия, 1934. — 490 с.
137. Чудинова Н. Н., Тезикова Л. П., Седов Б. Б. Исследование взаимодействия нитрата висмута с однозамещенными фосфатами щелочных металлов// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1973. — Т. 9, № 11. — С. 2033—2036.
138. Mooney-Slater R. C. L. Polymorphic forms of bismuth phosphate// Z. Kristallogr. — 1962. — Bd. 117, H. 1—6. — S. 371—385.
139. Romero B., Bruque S., Aranda M. A. G., Iglesias J. E. Syntheses, crystal structures and characterisation of bismuth phosphates// Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 33, N 9. — P. 1869—1874.
140. Masse R., Durif A. Crystal structure of bismuth monophosphate (BiPO_4) high temperature form// C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. 2. — 1985. — Vol. 300, N 17. — P. 849—851.
141. Чудинова Н. Н., Лавров А. В., Тананаев И. В. Исследование взаимодействия окиси висмута с фосфорной кислотой при нагревании// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1972. — Т. 8, № 11. — С. 1971—1976.
142. Schulz J. Über zwei kristalline Tetraphosphate// Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1956. — Bd. 287, H. 1—2. — S. 106—112.
143. Tshudinova N. N., Jost K. H. Crystallographic investigation of the bismuth ultraphosphate $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$ // Ibid. — 1973. — Bd. 400, H. 2. — S. 185—188.
144. Волков В. В., Жереб Л. А., Каргин Ю. Ф. и др. Система Bi_2O_3 — P_2O_5 // Журн. неорган. химии. — 1983. — Т. 28, вып. 4. — С. 1002—1005.
145. Воеводский В. Ю., Каргин Ю. Ф., Скориков В. М. Система Bi_2O_3 — P_2O_5 в области концентраций 50—85 мол. % P_2O_5 // Там же. — 1997. — Т. 42, № 5. — С. 800—802.
146. Schultze D., Uecker R. Thermoanalytical and single crystal growth investigations in the system Bi_2O_3 — P_2O_5 and Bi_2O_3 — Nd_2O_3 — P_2O_5 // Thermochim. Acta. — 1985. — Vol. 93. — P. 509—512.
147. Masuno K. Crystal chemical studies on Bi_2O_3 — Cr_2O_3 system// J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. — 1969. — Vol. 90, N 11. — P. 1122—1127.
148. Житомирский И. Д., Федотов С. В., Скороходов Н. Е. и др. Синтез и свойства фаз в системе Bi_2O_3 — Cr_2O_3 // Журн. неорган. химии. — 1983. — Т. 28, вып. 4. — С. 1006—1011.
149. Попель П. П., Неделько И. Н., Басай Н. И. Взаимодействие оксида висмута (III) с бихроматами натрия и калия в нитросодержащих расплавах// Укр. хим. журн. — 1986. — Т. 52, № 5. — С. 461—464.
150. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия хрома. — М.: Наука, 1979. — 220 с.
151. Aurivillius B., Johnson I. The crystal structure of the monoclinic modification of BiOHCrO_4 // Arkiv for Kemi. — 1962. — Bd. 9, H. 23. — S. 271—290.
152. Aurivillius B., Löwenhielm A. The crystal structure of the orthorhombic modification of BiOHCrO_4 . A refinement of the structure of monocline BiOHCrO_4 // Acta Chem. Scand. — 1964. — Vol. 18, N 8. — P. 1937—1957.

153. Юхин Ю. М., Рябченко С. Н., Татаринцева М. И., Найдено Н. М. Осаждение гидроксохромата висмута из азотнокислых растворов// Журн. прикл. химии. — 1994. — Т. 67, вып. 8. — С. 1271—1274.
154. Riou A., Roullet G. Etude par diffraction neutronique en temps de vol de la structure cristalline $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ // Acta Crystallogr. — 1979. — Vol. B35, N 11. — P. 2494—2499.
155. Riou A., Roullet G., Gerault Y., Cudennec Y. Etude par diffraction neutronique en temps de vol de la structure de $\text{RbBi}(\text{CrO}_4)_2$ // Rev. Chim. Miner. — 1984. — Vol. 21, N 6. — P. 732—739.
156. Lecerf A., Cudennec Y., Riou A., Gerault Y. Synthèse et étude de trois nouveaux chromates doubles de bismuth $\text{MBi}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+)// C. R. Acad. Sci. Ser. 2. — 1982. — Vol. 294, N 12. — P. 713—715.
157. Lecerf A., Cudennec Y., Riou A., Gerault Y. Synthèse et étude du chromate de thallium trivalent $\text{Tl}_2(\text{CrO}_4)_2$ et de chromates doubles du type $\text{M}'\text{M}''(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Tl}^+$, Ag^+ ; $\text{M}'' = \text{Ti}^{3+}$, Bi^{3+} ; $n = 0, 1$)// Ibid. — 1983. — Vol. 296, N 14. — P. 1047—1050.
158. Riou A., Roullet G. Etude par diffraction X et par diffraction neutronique en temps de vol de la structure de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ // Acta Crystallogr. — 1980. — Vol. B36, N 6. — P. 1327—1331.
159. Gerault Y., Riou A., Cudennec Y., Le Marouille J. Y. Bis (dichromate) de bismuth et de rubidium, $\text{RbBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ // Ibid. — 1984. — Vol. C40, N 2. — P. 220—222.
160. Gerault P. Y., Riou A., Cudennec Y. Structure cristalline des bis (dichromate) de bismuth et de thallium et bis (dichromate) d'ammonium et bismuth// Ibid. — 1989. — Vol. C45, N 8. — P. 1211—1213.
161. Cudennec Y., Lecerf A., Riou A., Gerault Y. Synthèse et étude de trois nouveaux chromates dichromates de bismuth: $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{MBiCrO}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}^+$, NH_4^+)// C.R. Acad. Sci. Ser. II. — 1981. — Vol. 293, N 5. — P. 369—371.
162. Riou A., Gerault Y., Cudennec Y. Etude par diffraction X de la structure du chromate dichromate de bismuth et de potassium monohydrate// Acta Crystallogr. — 1982. — Vol. B38, N 6. — P. 1693—1696.
163. Kodialam S., Kumada N., Mackay R., Sleight A. W. Кристаллическая структура нового водородного хромата висмута: $\text{HBi}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}_3$ // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 31, N 8/9. — P. 739—746.
164. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — С. 22.
165. Frondel C. Mineralogy of the oxides and carbonates of Bi// Am. Miner. — 1943. — Vol. 28. — P. 521—535.
166. Походенко В. Н., Сытник Н. А., Гордиенко Е. М. О взаимодействии азотнокислого висмута с карбонатом аммония// Укр. хим. журн. — 1979. — Т. 45, № 6. — С. 496—497.
167. Lagercrantz A., Sillen L. G. On the crystal structure of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (bismutite) and $\text{CaBi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2$ (beyrite)// Arkiv Kemi, Viner. o. Geol. — 1948. — Bd. 25A(20), H. 6. — S. 1—21.
168. Нефедов Е. И. Новые данные о бисмутите// Информ. Сб. Всесоюз. науч.-исслед. геолог. ин-та. — 1956. — № 3. — С. 80—82.
169. Sahama T. G., Lehtinen M. Bismutite of Granite Pegmatites of Zambesia, Mozambique// Bull. Geol. Soc. Finland. — 1968. — Vol. 40. — P. 145—150.

170. Beck C. W. Differential thermal analysis curves of carbonate minerals// Am. Miner. — 1950. — Vol. 35. — P. 985—1013.
171. Greaves C., Blover S. K. Structural relationships between $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // Mater. Res. Bull. — 1988. — Vol. 23, N 7. — P. 1001—1008.
172. Михайлов Ю. И., Юхин Ю. М., Щербинина В. Н. Термический анализ оксокарбоната висмута// Висмутовые соединения и материалы: Мат-лы науч.-практ. конф. — Коктебель; Челябинск, 1992. — С. 46—47.
173. Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Лимасова Т. И. и др. О взаимодействии оксогидроксо-нитрата висмута с растворами карбоната аммония// Сиб. хим. журнал. — 1993. — Вып. 2. — С. 58—64.
174. Sikosek D., Lazarini F. Synthesis and structural investigation of bismuth coordination compounds// Vestn. slov. kem. drus. — 1992. — Vol. 39, N 3. — P. 267—284.
175. Лопатин С. С. Слоистые оксихлориды MBiO_2Cl // Журн. неорган. химии. — 1987. — Т. 32, вып. 7. — С. 1694—1697.
176. Ketterer J., Kramer V. Structural characterization of the synthetic perites PbBiO_2X , $\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}$ // Mater. Res. Bull. — 1985. — Vol. 20, N 9. — P. 1031—1036.
177. Boller H. Crystal structure of bismuth oxide selenide ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$)// Monatsh. Chem. — 1973. — Bd. 104, N 4. — S. 916—919.
178. Бердоносков П. С., Чаркин Д. О., Долгих В. А., Поповкин Б. А. Структуры гомологов в ряду слоистых оксогалогенидов $n\text{BiOX} \cdot \text{PbO}$, $n = 3, 5$ ($x = \text{Cl}, \text{Br}$)// Журн. неорган. химии. — 1999. — Т. 44, вып. 7. — С. 1097—1103.
179. Huang J., Sleight A. W. Synthesis and structure of new bismuth containing oxychlorides: $\text{BiSr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ and $\text{BiCa}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ // J. Solid State Chem. — 1992. — Vol. 96, N 1. — P. 154—161.
180. Сингаловский Н. З. Соли редких и цветных металлов. — Л.: Госхимтехиздат, 1932. — 287 с.
181. Nyburg S. C., Ozin G. A., Szymanski J. T. The crystal and molecular structure of bismuth trichloride// Acta Crystallog. — 1971. — Vol. B27, N 12. — P. 2298—2304.
182. Haaland A., Hougen J., Samdal S., Tremmel J. The molecular structure of gaseous bismuth trichloride determined by electron diffraction// Acta Chem. Scand. A. — 1988. — Vol. 42, N 6—7. — P. 409—412.
183. Denchik E., Nyburg S. C., Ozin G. A., Szymanski J. T. Raman spectra of gaseous, liquid and solid bismuth trichloride. Resonance fluorescence spectra of gaseous BiCl and BiBr // J. Chem. Soc. — 1971. — Vol. A, N 20. — P. 3157—3159.
184. Калоев Н. И., Тебиев А. К. Диаграмма плавкости системы $\text{LiBiCl}_4\text{—NaBiCl}_4$ // Журн. неорган. химии. — 1973. — Т. 18, вып. 3. — С. 852—853.
185. Тебиев А. К., Калоев Н. И. Поиск новых фаз в системе LiCl—KCl—BiCl_3 // Там же. — 1990. — Т. 35, вып. 1. — С. 283—285.
186. Калоев Н. И., Тебиев А. К., Зангиева З. Г. и др. Изучение некоторых разрезов в системе KCl—CsCl—BiCl_3 // Там же. — 1986. — Т. 31, вып. 5. — С. 1330—1332.
187. Калоев Н. И., Тебиев А. К., Зангиева З. Г. и др. Исследование квазибинарных разрезов в системе LiCl—CsCl—BiCl_3 // Там же. — 1986. — Т. 31, вып. 5. — С. 1332—1333.
188. Коршунов Б. Г., Калоев Н. И., Нисельсон Л. А., Гаврилов О. Р. Система $\text{BiCl}_3\text{—AlCl}_3\text{—NaCl}$ // Там же. — 1968. — Т. 13, вып. 7. — С. 1956—1961.

189. Чиканов Н. Д., Угай В. А. Взаимодействие BiCl_3 с хлоридами ряда элементов// Там же. — 1973. — Т. 18, вып. 3. — С. 849—850.
190. Федоров П. И., Ильина Н. И. Взаимодействие хлорида индия с хлоридами железа, кобальта и висмута// Там же. — 1966. — Т. 11, вып. 1. — С. 205—207.
191. Нургалиев Б. З., Васекина Т. Ф., Барон А. Э. и др. Т-х фазовые диаграммы систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—BiCl}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—BiBr}_3$ // Там же. — 1983. — Т. 28, вып. 3. — С. 735—738.
192. Нургалиев Б. З., Поповкин Б. А., Стефанович С. Ю. О новых оксидбромидах и оксихлоридах висмута// Там же. — 1983. — Т. 28, вып. 9. — С. 2207—2211.
193. Нургалиев Б. З., Барсукова М. Л., Кузнецов В. А., Поповкин Б. А. Гидротермальный синтез оксохлоридов висмута// Там же. — 1985. — Т. 30, вып. 7. — С. 1665—1667.
194. Kodama H., Horichi S., Watanabe A. The hydrothermal synthesis of bismuth oxide chloride// J. Sol. State Chem. — 1988. — Vol. 75. — P. 279—284.
195. Taylor P., Lopata V. J. Some phase relationships between basic bismuth chlorides in aqueous solutions at 25 °C// Can. J. Chem. — 1987. — Vol. 65, N 12. — P. 2824—2829.
196. Rittner P., Oppermann H. Zur calorimetrie der Bismutoxidhalogenide. 1. Bismutoxidchloride// Z. Anorg. Allg. Chem. — 1992. — Bd. 614, H. 8. — S. 81—86.
197. Смольков А. А., Белобелецкая М. И., Медков М. А. Осаждение хлорокиси висмута из нитратных растворов/ Институт химии ДВО РАН. — Владивосток, 1994. — 9 с. — Деп. в ВИНТИ № 385 — В 94.
198. Bannister F. A., Hey M. H. The crystal structure of the bismuth oxyhalides// Mineral. Mag. — 1935. — Vol. 24, N 149. — P. 49—58.
199. Keramidias K. G., Voutsas G. P., Rentzeperis P. I. Crystal structure of BiOCl // Z. Kristallogr. — 1993. — Bd. 205, H. 1. — S. 35—40.
200. Davies J. E. Solid state vibration spectroscopy — III. The infrared and raman spectra of the bismuth (III) oxide halides// J. Inorg. Nucl. Chem. — 1973. — Vol. 35. — P. 1531—1534.
201. Rulmont A. Raman spectra of single crystal of BiOCl // Spectrochim. Acta. — 1974. — Vol. 30A. — P. 311—313.
202. Hopfgarten F. The crystal structure of $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ // Acta Crystallogr. — 1976. — Vol. B32, N 9. — P. 2570—2573.
203. Писаревский А. П., Мартыненко Л. И., Дзюбенко Н. Г. Карбоксилаты висмута// Журн. неорган. химии. — 1990. — Т. 35, вып. 6. — С. 1489—1493.
204. Писаревский А. П., Мартыненко Л. И. Карбоксилаты, алкоксиды и β -дикетонаты висмута (III) и сурьмы (III)// Координац. химия. — 1994. — Т. 20, № 5. — С. 324—349.
205. Salkowski E. Über essigsäures Wismut// Biochem. Zeitschrift. — 1917. — Bd. 79. — S. 96—104.
206. Пат. 5021598 США, МКИ C07F 9/94. Process for making bismuth carboxylates/ P. K. Patnaik, P. L. Cells. Mooney Chemicals. Inc. — N 384245. Заявл. 24.07.89; Оpubл. 4.06.91.
207. Picon M. The preparation of some organic salts of bismuth and in particular a method of obtaining very dissociable// Bull. Soc. Chim. France. Ser. 4. — 1929. — Vol. 45. — P. 1056—1066.
208. Никитина Е. А., Максимова С. Н.// К получению солей жирных кислот. I// Журн. общ. химии. — 1949. — Т. 19, № 6. — С. 1108—1114.
209. Stålhandske C.-I. The crystal structure of bismuth (III) formate// Acta Chem. Scand. — 1969. — Vol. 23, N 5. — P. 1525—1533.

210. Анцишкина А. С., Порай-Кошиц М. А., Острикова В. Н. Стереохимия двойных формиатов. Кристаллическая структура пентаформиатоввисмута-бис-калия $K_2[Bi(HCOO)_5]$ // Координац. химия. — 1983. — Т. 9, № 8. — С. 1118—1120.
211. Троянов С. И., Писаревский А. П. Кристаллическая структура $Bi(O_2CCH_3)_3$ // Там же. — 1991. — Т. 17, № 7. — С. 909—913.
212. Kamenar B., Bruvo M., Butosovic. The crystal structure of bismuth (III) acetate, $Bi(OC(O)CH_3)_3$ // God. Jugosloven. cent. kristalogr. suppl. — 1989. — Vol. 24. — P. 32.
213. Bensch W., Blazso E., Dubler E., Oswald H. R. The structures of $Bi_2(CH_3COO)_{6,3} \times SC(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ and $Bi(CH_3COO)_{3,3}SC(NH_2)_2$ // Acta Crystallogr. — 1987. — Vol. 43C, N 9. — P. 1699—1704.
214. Polla G., Baggio R. F., Manghi E., De Perazzo P. K. Gel growth and characterization of bismuth oxalate single crystals// J. Crystal Growth. — 1984. — Vol. 67. — P. 68—74.
215. Herrmann W. A., Herdtweck E., Scherer W. et al. Neue Hydroxycarboxylat-Komplexe von Bismutt. Synthese und Struktur von Bismut (III)-malat-monohydrat und Bismut (III)-tartrat-trihydrat// Chem. Ber. — 1993. — Bd. 126. — S. 51—56.
216. Sagatus D. S., O'Reilly E. J., Patel S. et al. Group 15 metal complexes with carboxylic acids. Preparation and crystal structure of polymeric ammonium aquabis [(+)-tartrato(2-)]bismuthate (III) hydrate// Austral. J. Chem. — 1992. — Vol. 45, N 6. — P. 1027—1034.
217. Hermann W. A., Herdtweck E., Pajdla L. The crystal and molecular structure of the ammonium bismuth citrate dihydrate $[(NH_4)^+ Bi(C_6H_4O_7)^-] \cdot 2H_2O$ // Z. Kristallogr. — 1992. — Bd. 198, H. 3. — S. 257—264.
218. Herrmann W. A., Herdtweck E., Pajdla L. Colloidal bismuth subcitrate (CBS): isolation and structural characterization of the active substance against *Helicobacter pylori*, a causal factor of gastric diseases// Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30, N 12. — P. 2579—2581.
219. Asato E., Katsura K., Mikuriya M. et al. Synthesis, structure and spectroscopic characterization of bismuth citrate compounds and bismuth-containing ulcer healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS). 3. Crystal and solution structures of $K(NH_4)[Bi_2(Cit)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_x$ ($x = 2, 4$)// Ibid. — 1993. — Vol. 32, N 23. — P. 5322—5329.
220. Asato E., Katsura K., Mikuriya M. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds and the bismuth-containing ulcer-healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS). 4. Crystal structure and solution behavior of a unique dodecanuclear cluster $(NH_4)_{12}[Bi_{12}O_8(Cit)_8](H_2O)_{10}$ // Ibid. — 1995. — Vol. 34, N 9. — P. 2447—2454.
221. Aurivillius B. X-ray studies on bismuth oxide acetate $CH_3COO \cdot OBi$ and related compounds// Acta Chem. Scand. — 1955. — Vol. 9, N 7. — P. 1213—1218.
222. Gattow G., Schwank H. Untersuchungen über acetate von elementen der V. Hauptgruppe des Periodensystems// Z. Anorg. Allg. Chem. — 1971. — Bd. 382, H. 1. — S. 49—60.
223. Gattow G., Sarter K. Bismut (III)-formiate// Ibid. — 1980. — Bd. 463. — S. 163—166.
224. Чаплыгина Н. М., Иткина Л. С. Растворимость формиата висмута в водных растворах муравьиной кислоты при 25 и 50 °C// Журн. неорган. химии. — 1981. — Т. 26, вып. 11. — С. 3118—3120.
225. Чаплыгина Н. М., Иткина Л. С. Система $KHCOO-Bi(HCOO)_3-HCOOH-H_2O$ при 25 °C// Там же. — 1981. — Т. 26, вып. 1. — С. 2853—2858.

226. **Портнова С. М., Палицкая Т. А.** Системы $\text{Cu}(\text{HCOO})_2\text{—Ca}(\text{HCOO})_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2\text{—Bi}(\text{HCOO})_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25 °C// Там же. — 1992. — Т. 37, вып. 9. — С. 2126—2131.
227. **Trainor R. W., Deacon G. B., Jackson W. R., Giunta N.** The use of bismuth (III) acetate in “Wet” and “Dry” prevost reactions// Aust. J. Chem. — 1992. — Vol. 45 — P. 1265—1280.
228. **Hanawalt J. D., Rinn H. W., Frevel L. K.** Chemical analysis by X-ray diffraction patterns// Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. — 1938. — Vol. 10, N 9. — P. 475—512.
229. **Абрамчик Ж. Э., Михайличенко А. И., Липочкин С. В.** Физико-химические исследования оксалата висмута/ Рос. хим.-технол. ун-т. — М., 1995. — 6 с. — (Деп. в ВИНТИ 21.04.95.)
230. **Кирхгоф Г. А., Спектор М. О.** Лимоннокислый висмут// Химико-фармацевтическая пром-сть. — 1933. — № 3. — С. 122—123.
231. **А.с. 23398 СССР, Кл. 123, 13.** Способ получения соединений висмута с оксикарбоновыми кислотами/ В. А. Измаильский; Заявлено 11.11.26// Открытия.Изобретения. — 1926.
232. **Туркевич Н. М.** Растворимые соединения висмута. 1. Цитрат висмута, его аквасоединения и аммиакат// Укр. хим. журн. — 1949. — Т. 15, вып. 2. — С. 243—247.
233. **Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Даминова Т. В., Данилова Л. Е.** Осаждение цитрата висмута (III) из нитратных растворов// Журн. прикл. химии. — 2000. — Т. 73, вып. 1. — С. 11—15.
234. **Туркевич Н. М.** Образование основных и кислых цитратов висмута при термическом разложении цитровисмутата аммония// Журн. общей химии. — 1952. — Т. 22, вып. 11. — С. 1930—1933.
235. **Пат. 1548XX Польша. МКИ C07 C59/265 C07A 9/94.** Sposob wytwarzania cytrynianu bizmutu (III)/ S.Zielinsky, B.Pfeiffer, D.Domanska = Poznanskie Zaklady Farmaceutyczne “Polfa” Poznan — N 274117; Заявл. 05.08.88; Оpubл. 28.02.92.
236. **Srivastava A., Ginjekar V. G., Sinha A. P. B.** Thermoanalytical studies of zinc citrate, bismuth citrate and calcium citrate// Thermochim. Acta. — 1987. — Vol. 117. — P. 201—217.
237. **Mansour S. A. A.** Thermal decomposition on anhydrous bismuth citrate// Ibid. — 1994. — Vol. 223, N 2. — P. 257—268.
238. **Туркевич Н. М.** Растворимые соединения висмута. II. Комплексные соединения цитрата висмута с аммиаком// Укр. хим. журн. — 1949. — Т. 15, вып. 2. — С. 248—252.
239. **Asato E., Hol C. M., Hulsbergen F. B. et al.** Synthesis, structure and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds. Part II. Comparison between crystal structures of solid bismuth citrates and commercial CBS, using thermal and spectroscopic methods// Inorg. Chim. Acta. — 1993. — Vol. 214. — P. 159—167.
240. **Asato E., Katsura K., Mikuriya M. et al.** Isolation of unique hexanuclear $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})(\text{CIT})_3\text{H}_2\text{O}]^3_-$ cluster from the bismuth-containing ulcer-healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS) // Chem. Lett. — 1992. — N 10. — P. 1967—1970.
241. **Garner C. D., Hughes B.** Inorganic compounds containing the trifluoroacetate group. IV. Preparation and properties of arsenic tris (trifluoroacetate), $[\text{As}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]$, and related compounds// Inorg. Chem. — 1975. — Vol. 14, N 7. — P. 1722—1724.
242. **Писаревский А. П.** Соли висмута (III) и сурьмы (III), образованные фторированными карбоновыми кислотами// Координац. химия. — 1994. — Т. 20, № 3. — С. 192—194.

243. Mehrotra R. C., Rai A. K. Bismuth alkoxides// Indian J. Chem. — 1966. — Vol. 4, N 12. — P. 537.
244. Кучейко С. И., Кесслер В. Г., Турова Н. Я. Алкоголяты висмута// Координац. химия. — 1987. — Т. 13, № 8. — С. 1043—1046.
245. Massiani M.-C., Papiernik R., Hubert-Pfalzgraf L. G., Daran J.-C. Molecular precursors of bismuth oxides; β -diketonates and alkoxides. Molecular structure of $[\text{Bi}_2(\mu_2, \eta^1\text{—OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_4(\eta^1\text{—OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]_\infty$ and of $\text{Bi}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{THF})_3$ // Polyhedron. — 1991. — Vol. 10, N 4/5. — P. 437—445.
246. Evans W. J., Hein J. H., Ziller J. W. Synthesis and first X-ray crystal structure of a $\text{Bi}(\text{OR})_3$ complex: tris(2,6-dimethylphenoxo)bismuth// J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1989. — N 21. — P. 1628—1629.
247. Matchett M. A., Chlang M. Y., Buhro W. E. Soluble and volatile alkoxides of bismuth. The first structurally characterized bismuth alkoxide: $[\text{Bi}(\mu\text{—}\eta^1\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2(\eta^1\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ // Inorg. Chem. — 1990. — Vol. 29, N 3. — P. 358—360.
248. Massiani M.-C., Papiernik R., Hubert-Pfalzgraf L. G., Daran J.-C. Molecular precursors of bismuth oxide. Synthesis and structure of $[\text{Bi}_2(\mu_2\text{—OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$, a one-dimensional ribbon-like chain// J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1990. — N 4. — P. 301—302.
249. Reifler F., Oswald H.-R., Gubser R. A., Baerlocher C., Reller A. Synthesis, structure and thermochemical reactivity of bismuth methoxide, BiOOCH_3 // Solid State Ionics. — 1996. — Vol. 84, N 3—4. — P. 283—291.
250. Son S., Koizumi M. Synthesis and characterization of a new PbFCl type layered compound, BiOOCH_3 // Mater. Res. Bull. — 1981. — Vol. 16, N 2. — P. 187—191.
251. Писаревский А. П., Мартыненко Л. И., Дзюбенко Н. Г. Бета-дикетонаты висмута (III)// Журн. неорганической химии. — 1992. — Т. 37, вып. 1. — С. 72—77.
252. Жаркова Г. И., Семянников П. П., Гранкин В. М., Игуменов И. К. Комплексы висмута (III) с фторированными β -дикетонами// Координац. химия. — 1994. — Т. 20, № 2. — С. 101—105.
253. Фукин Г. К., Писаревский А. П., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Кристаллическая и молекулярная структура диваллоилметана висмута// Журн. неорганической химии. — 1993. — Т. 38, № 7. — С. 1205—1211.
254. Kargin Yu. F., Skorikov V. M. Photorefractive crystals of the sillenite structure// Ferroelectrics. — 1995. — Vol. 167. — P. 257—265.
255. Юдин А. Н., Марьян А. А., Балицкий В. С. Особенности морфологии кристаллов со структурой силленита, выращенных в гидротермальных условиях// Кристаллография. — 1986. — Т. 31, вып. 5. — С. 1039—1040.
256. Некрасов В. Б. Основы общей химии. Т. 1. — М.: Химия, 1974. — С. 462—478.
257. Schwedes B., Hoppe R. Zur Kenntnis von Na_3BiO_4 und Na_3SbO_4 // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1972. — Bd. 393, H. 2. — S. 136—148.
258. Scholder R., Ganter K. W., Glaser H., Merr G. Über Flkali- und Erdalkal: oxobismutate (IV)// Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1963. — Bd. 319, H. 5—6. — S. 375—386.
259. Masse R., Tordjman I., Durif A. Etude structurale d'un sous-oxide d'argent bismuth $\text{Bi}_4\text{Ag}_{18}\text{O}_{12}$ // C. R. Acad. Sci. Paris. Ser. II. — 1986. — Vol. 302. — N 9. — P. 631—633.

260. Boivin J. C., Thomas D., Tridol G. Solid phases in the Bismuth oxide — Copper oxide system// Ibid. — 1973. — Vol. 276. — Ser. C. — P. 1105—1107.
261. Кахан Б. Г., Лазарев В. Б., Шаплыгин И. С. Исследование субсолидусной части фазовых диаграмм двойных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—MO}$ (M—Ni, Cu, Pd)// Журн. неорган. химии. — 1979. — Т. 24, вып. 6. — С. 1663—1668.
262. Каргин Ю. Ф., Скориков В. М. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ // Там же. — 1989. — Т. 34, вып. 10. — С. 2713—2715.
263. А.с. 1402577 СССР МКИ С 01G 29/00. Способ получения куприта висмута/ П. П. Попель, А. Д. Горбальюк, Ю. А. Крохмальная — № 404306/31-2; Заявлено 25.03.86// Открытия. Изобретения. — 1988. — № 22. — С. 73.
264. Аввакумов Е. Г. Механохимический синтез висмутсодержащих оксидных соединений// Матер. науч.-практ. конф. “Висмутовые соединения и материалы”. — Коктебель; Челябинск, 1992. — С. 15—17.
265. Sharma P. K., Ramanam A. Synthesis of bismuth cuprate// Mater. Res. Bull. — 1996. — Vol. 31, N 8. — P. 913—917.
266. Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Лимасова Т. И., Данилова Л. Е. Синтез купрата висмута// Неорган. матер. — 1995. — Т. 31, № 2. — С. 240—243.
267. Шевчук А. В., Скориков В. М., Калуцков А. С., Каргин Ю. Ф. Фазовые равновесия в системах из оксидов висмута (III), магния, стронция// Физико-химические исследования равновесия в растворах. Вып. 205. — Ярославль, 1984. — С. 55—60.
268. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H. Electrical conduction in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ // J. Solid. State Chem. — 1976. — Vol. 16, N 3—4. — P. 303—317.
269. Boivin J. C., Thomas D. J. Structural investigations on bismuth — based mixed oxides// Solid State Ionics. — 1981. — N 3/4. — P. 457—462.
270. Никифоров А. Н., Климов В. В., Веневцев Ю. Н. Новый перовскит и некоторые данные о его свойствах// Электронная техника. Сер. 14. Материалы. — 1969. — № 1. — С. 4—6.
271. Шевчук А. В., Скориков В. М., Каргин Ю. Ф., Константинов В. В. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ // Журн. неорган. химии. — 1985. — Т. 30, вып. 6. — С. 1519—1522.
272. Клинова Л. А., Николайчик В. И., Зорина Л. В. и др. Новый гомологический ряд $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots; n = 0, 1, 2, \dots$)// Там же. — 1996. — Т. 41, № 5. — С. 709—720.
273. Клинова Л. Ф., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO—BiO}_{1,5}\text{—BiO}_{2,5}$ (30—55,5 мол. % $\text{BiO}_{1,5}$) в высокотемпературной области (1000—1500 °C) при $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм// Там же. — 1997. — Т. 42, вып. 9. — С. 1550—1556.
274. Lightfoot P., Hrilijac J. A., Pei S. $\text{BaBiO}_{2,5}$ // J. Solid State Chem. — 1991. — Vol. 92, N 2. — P. 473—479.
275. Лашиневцева Н. А., Журавлев В. Д., Фотиев А. А. Синтез $\text{K}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{BiO}_{3\pm y}$ // Журн. неорган. химии. — 1993. — Т. 38, № 1. — С. 14—16.
276. Габович А. М., Моисеев Д. П. Металлооксидный сверхпроводник $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_2\text{O}_3$: необычные свойства и новые применения// Успехи физ. наук. — 1986. — Т. 150. — С. 599—623.
277. Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. — М.: Химия, 1985. — 255 с.

278. Khan Y., Nahm K., Rosenberg M., Willner H. Sypperconductivity and semiconductormetal phase transition in the system $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system// Phys. Status Solidi (a). — 1977. — Vol. 39. — P. 79—88.
279. Аввакумов Г. Е., Рыков А. И., Павлюхин Ю. Т., Кормилицина З. А. Быстропротекающий механохимический синтез $\text{BaPbO}_2\text{—BaBiO}_3$ // Неорган. матер. — 1990. — Т. 26, № 8. — С. 1712—1714.
280. Сперанская Е. И., Аршакуни А. А. Система окись висмута — двуокись германия// Журн. неорган. химии. — 1964. — Т. 9, № 2. — С. 414—421.
281. Tissot P., Lartigue H. Study of the system $\text{GeO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ // Thermochim. Acta. — 1988. — Vol. 75, N 3. — P. 377—383.
282. Каргин Ю. Ф., Ендржеевская В. Ю., Скориков В. М. Взаимодействие оксидов висмута и германия (кремния) в твердой фазе// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1991. — Т. 27, № 3. — С. 530—533.
283. Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. Определение температур плавления $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{GeO}_{12}$ // Там же. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 595—597.
284. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. — М.: Химия, 1967. — 452 с.
285. Тананаев И. В., Скориков В. М., Каргин Ю. Ф., Жереб В. П. Исследование образования метастабильных фаз в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (GeO_2)// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1978. — Т. 14, № 11. — С. 2024.
286. Смирнов В. И., Юхин Ю. М. Твердофазный синтез $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ // Журн. неорган. химии. — 1997. — Т. 42, вып. 9. — С. 1450—1455.
287. Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Смирнов В. И. и др. Синтез германата висмута// Там же. — 1996. — Т. 41, № 1. — С. 43—48.
288. Уракаев Ф. Х., Чумаченко Ю. В., Шевченко В. С., Таранова И. В. Новые данные об ускорении химических реакций методом механической активации// Тез. докл. V Всесоюз. семинара “Дезинтеграторная технология”. — Таллин, 1987. — С. 34.
289. Сурнина В. С., Литвин Б. Н. Кристаллизация в системах $\text{Na}_2\text{O—Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O—Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—H}_2\text{O}$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1970. — Т. 6, № 9. — С. 1695—1697.
290. Factor M. M., Carasso J. I. Tetragonal germanium dioxide and equilibria in the Ge—O—II system// J. Electrochem. Soc. — 1965. — Vol. 112. — P. 817—822.
291. Procède de preparation de germanate de bismuth de formule $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Henry Jean-Yves; Commissariat a l'Energie Atomique. Заявка 2577206. Франция. Заявл. 12.02.85, FR Appe N 8501949, опубл. 14.08.86 МКИ COIG 29/00 (РЖХ. 1987. 15 Л 107).
292. Получение фотопроводящего $\gamma\text{-Bi}_{12}(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_{20}$. Оно Йосихиро; Фудзи сясин фируму К.К. Заявка 58-151319, Япония. Заявл. 25.02.82, № 57-29261, опубл. 08.09.83. МКИ COIB 33/20, COIG 17/00.
293. Девяткин В. В., Рунов Н. Н., Скориков В. М. Исследование условий синтеза германатов висмута (III) в неводных растворителях// Неорган. матер. — 1999. — Т. 35, № 11. — С. 1373—1376.

ГЛАВА 5

ХИМИЯ ВИСМУТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Соединения висмута широко используются при приготовлении катализаторов, оптических стекол, керамики, люминофоров, сегнетоэлектрических, акустооптических, фармацевтических, сверхпроводящих и др. материалов. Эта область исследований нуждается в систематизации и обобщении. Первая попытка была предпринята при участии авторов настоящей монографии в 1992 г. [1, 2]. При подготовке данной главы была проанализирована научная литература по висмутовым материалам, опубликованная в реферируемых изданиях в минувшие 10—15 лет. Это позволяет представить объективную картину современного состояния указанной области исследований. Более ранние публикации и исторический аспект развития химии висмутовых материалов при необходимости можно установить по представленным ниже данным.

5.1. Высокотемпературные сверхпроводники

Высокотемпературная сверхпроводимость в керамических оксидных материалах впервые была обнаружена в системе La—Ba—Cu—O в 1986 г. с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 35$ К. С этого момента началось интенсивное исследование этого явления. Спустя год в мировой научной литературе появилось не менее трех тысяч работ. На следующий год в той же системе получена критическая температура $T_c = 70$ К. Состав керамики в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-4}$ в том же году обеспечил стабильную воспроизводимость электрических и магнитных свойств практически независимо от способа получения и предыстории исходных химических реактивов с температурой перехода в пределах 90—95 К. Следует отметить, что первый висмутосодержащий оксидный сверхпроводник состава $\text{Ba}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}_3$ был синтезирован еще в 1975 г., но температура перехода в сверхпроводящее состояние составляла лишь 13 К. В 1988 г. синтезированы сверхпроводящие составы в системе Bi—Sr—Ca—Cu—O с уходом сопротивления в нуль при 125 К. С тех пор изучается множество составов в системе Bi—Sr—Ca—Cu—O , большинство из них метастабильны и являются смесью сверхпроводящих и несверхпроводящих фаз.

В 1987 г. синтезирован тетрагональный $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ с критической температурой 12 К, затем при введении кальция получены фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ с температурой начала перехода 90—110 К и нулевым сопротивлением около 80 К.

Соотношение в смеси фаз всегда в пользу низкотемпературной. Структура новых соединений оказалась слоистой, и это стало основой прогнозирования путей повышения критической температуры. В процессе твердофазного синтеза висмутовых ВТСП происходит последовательное усложнение структуры во время отжига. При этом перовскитоподобный тип структуры сохраняется, и процесс образования следующей фазы состоит во внедрении новых слоев в предшествующую структуру. Выяснилось однако, что иногда использование самых простых приемов, например, закалки приводило к получению практически однофазного продукта, изменению электрических свойств и повышению T_c , в то время как целый комплекс приемов (изменение состава, внешней среды, многократные отжиги, отжиг под давлением) не давал заметных результатов. Так, приложение высокого давления практически не сказывалось на свойствах материала, несмотря на повышение плотности керамики и снижение межзеренного сопротивления. Затем было предложено легирование висмутосодержащих композиций свинцом, который стабилизировал высокотемпературную фазу. Учет слоистого характера структуры привел к выводу о синусоидальном смещении атомов висмута и стронция (или бария) в направлении осей a и c элементарной ячейки, тогда как атомы меди смещаются из идеальных положений только в направлении оси c . Это вызывает существование в структуре сверхпроводника неких статических волнообразных формирований в слоях Cu-O и появление внедренных междоузельных атомов кислорода с возможным образованием в решетке формально пентавалентных ионов висмута, причем слои Bi-O могут играть роль накопителей электронов. Обнаружилась также и важная роль подложки в формировании свойств ВТСП. Так, при изготовлении пленок висмутовых ВТСП наилучшим материалом подложки является оксид магния.

Условия синтеза резко сказываются на свойствах сверхпроводящей керамики, что демонстрирует пример образцов состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, в котором обнаруживается три типа фаз с различной критической температурой в зависимости от длительности прогрева образца при 880°C . Это представляется серьезным препятствием в случае промышленного производства сверхпроводящей керамики в больших количествах [3].

При твердофазном синтезе Bi -ВТСП в качестве исходных реагентов используют, например, Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO [4]. Проводят промежуточные перетирания и просеивание образцов перед изготовлением таблеток. На первой стадии синтеза температура составляет $\sim 800^\circ\text{C}$, а длительность процесса ~ 24 ч. На второй стадии температуру повышают до 850°C , а длительность синтеза — до $100\text{--}250$ ч. Исследования в области синтеза Bi -ВТСП выявили влияние на структуру, содержание примесей и сверхпроводящие свойства керамики многих факторов, среди них: тип предшественника синтеза, исходный элементный состав, частичное замещение в катионной подрешетке, температура и продолжительность синтеза, газовая среда, форма и объем образцов, режим охлаждения, плотность и режимы деформации образцов.

Из-за гранулярного характера микроструктуры Bi–ВТСП имеют недостаточно высокие плотности критического тока I_c и сильную зависимость этого параметра от величины магнитного поля. Поэтому ключевой является проблема повышения токонесущей способности керамики. Поскольку внутризеренная плотность критического тока I_c на несколько порядков превышает межзеренную, имеется значительный резерв совершенствования технологии Bi–ВТСП в направлении уменьшения содержания примесных фаз, повышения размера зерен и улучшения связей между ними. Сложность системы, неконтролируемое и комплексное воздействие различных факторов приводят к возможности протекания реакций по разным маршрутам и реализации различных механизмов фазообразования даже при незначительных отклонениях от заданных условий, что отражается на реальной структуре и сверхпроводящих свойствах керамики. Существенную роль играют и тип предшественника — нитраты, карбонаты, оксалаты и др., и его предыстория.

В системе Bi—Sr—Ca—Cu—O установлено существование трех сверхпроводящих фаз — 2201, 2212 и 2223. Формирование фазы 2223 включает частичное образование жидкой фазы, а температурный интервал ее существования довольно узок. За пределами этого интервала высокотемпературная фаза 2223 распадается на две низкотемпературные фазы 2212 и 2201.

Плотность критического тока I_c увеличивается с ростом размера зерен, степени текстурирования и плотности керамических ВТСП, причем характеристики микроструктуры зависят от механизма образования керамики [5]. Этот процесс характеризуется индукционным периодом, в котором скорее всего происходит образование стабильных зародышей фазы 2223. Предполагают, что при температурах ниже начала инконгруэнтного плавления скорость процесса лимитируется твердофазными реакциями с большой энергией активации. Выше температуры плавления процесс переходит из кинетического в диффузионный режим с меньшей энергией активации либо осуществляется смешанный режим [6]. Вопрос же о микромеханизме образования фазы 2223 до сих пор фактически не обсуждался.

Механизм фазообразования Bi-2223, рассмотренный в [4], учитывает важную роль промежуточной фазы 2212, которая в процессе синтеза непрерывно образуется и обновляется. Это необходимо для формирования больших гранул фазы 2223 и получения керамик с хорошими транспортными характеристиками. Предлагаются различные механизмы образования фазы 2223, рассматривающие как диспропорционирование фазы 2212, так и участие жидкой фазы, природа которой не вполне ясна. Автором работы [4] предлагается следующая схема процесса образования фазы 2223: $2\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_8 (\text{тв}) \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10} (\text{тв}) + \text{Bi}_2\text{Sr}_{2-2x}\text{Ca}_{2x}\text{CuO}_6 (\text{ж}); \text{Bi}_2\text{Sr}_{2-2x}\text{Ca}_{2x} \times \text{CuO}_6 (\text{ж}) + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 (\text{тв}) \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_8 (\text{тв})$, с повторением циклов.

Три сверхпроводящие фазы в системе Bi—Sr—Ca—Cu—O принадлежат гомологическому ряду состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, где $n = 1, 2, 3$. Эти фазы соответственно обозначают как 2201, 2212 и 2223. Их слоистая структура может быть представле-

на в виде сэндвича из чередующихся сдвоенных слоев BiO и слоев SrO, а также перовскитоподобных фрагментов с разным количеством слоев CuO₂. Отличие между моделями структур с разными *n* заключается лишь в толщине перовскитного блока и координации атома Cu. Такие элементы структуры присутствуют во всех семействах ВТСП. Сложилось мнение, что сверхпроводимость обусловлена наличием бездефицитных слоев из кислородных координационных полиэдров атомов меди. В указанной структуре анионные позиции полностью заселены в расчете на Cu²⁺, и причиной образования дырок в зоне проводимости считают присутствие сверхстехиометрического кислорода в слоях Bi–O, который содержится в форме ионизированных молекул O₂^{–1} и O₂^{–2}. С ростом числа слоев CuO₂ температура перехода в сверхпроводящее состояние возрастает и составляет соответственно 20, 80 и 110 К [7—9]. Но ситуация осложняется тем, что в равновесии с указанными тремя сверхпроводящими фазами могут находиться еще более двух десятков других оксидных соединений [10], а высокотемпературная фаза 2223 практически всегда содержит значительное количество низкотемпературной фазы 2212. Частичное замещение в структуре 2223 висмута на свинец приводит к существенному повышению выхода фазы 2223 и снижению температуры синтеза.

В исследовательском плане разработка висмутсодержащих ВТСП ведется по различным направлениям [3, 11]. Среди них синтез материалов с улучшенными технологическими свойствами при воздействии полей, ионизирующей радиации, повышенного давления кислорода. Кроме того, выяснение роли примесей, особенно с учетом того, что межзеренные эффекты являются определяющими для уровня критических токов, устойчивости к деградации, распределению двойников. Влияние примесей на сверхпроводимость не вызывает сомнений, потому и необходимо каждый раз выяснять общее содержание примесей, тип активно влияющих на сверхпроводимость и индифферентных примесей, распределение примесей по границам зерен и тип их вхождения в структуру сверхпроводника путем замещения или внедрения, взаимодействие примесей с кислородом и анионными дефектами, влияние примесей на упорядочение или нарушение порядка в расположении дефектов с учетом дырочного характера проводимости, влияние дисперсности частиц на сверхпроводимость.

Получение сверхпроводящих материалов, в том числе висмутсодержащих, определяется во многом прогрессом в области технологии, которая и определяет области и возможности их применения. Уже полученные оксидные сверхпроводники пока не позволяют получать промышленные изделия, пригодные к повседневной эксплуатации. Их важный недостаток — слабая устойчивость к деформации, когда даже при незначительных сдвиговых смещениях критический ток и критическая температура стремятся к нулю. К сверхпроводящим проводам предъявляются, например, следующие требования: возможность изготовления провода длиной в десятки метров, достаточная механическая прочность, термостойкость, экономичность, независимость

величины критического тока от температуры, но пока прогресс в этих направлениях недостаточен.

Анализ литературы за последнее десятилетие показывает, что не менее половины публикаций, касающихся висмута, связаны с разработкой висмутовых ВТСП. Далее излагаются сведения в основном об обзорах, опубликованных по этой проблеме.

Типичный способ получения сверхпроводника, содержащего висмут, описан в [12]. Композицию состава $\text{Bi}_{1-a}\text{Pb}_a\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_x$ (где в ат. % $a = 0,1-0,4$; $x = 2,5-4,0$), приготавливаемую из оксидов, карбонатов, оксалатов, ацетатов, нитратов или алкоксидов Bi, Pb, Sr, Ca и Cu, перемешивают в шаровой мельнице в присутствии этанола, подвергают первичному отжигу на воздухе, в атмосфере кислорода или инертного газа и последующему вторичному отжигу при температуре на $5-15^\circ\text{C}$ выше температуры первичного отжига на воздухе, в атмосфере инертного газа, кислорода или смеси кислорода с азотом. Это высокопроизводительный способ получения ВТСП с высокой критической температурой и критической плотностью тока.

Синтез висмутовых сверхпроводящих керамик методом предварительного отжига прекурсоров рассмотрен в [13], а в [14] исследован синтез висмутсодержащих ВТСП состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ из реакционной смеси, находящейся в рентгеноаморфном состоянии. При этом установлено, что введение в рентгеноаморфные прекурсоры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ кристаллических затравок того же состава ускоряет процессы образования указанных фаз только в области их термодинамической стабильности.

Способ получения ВТСП в виде тонких пленок описан в [15]. Сверхпроводник системы $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ с критической температурой 110 К наносят методом распыления, вакуумного напыления, молекулярно-лучевой эпитаксии и химическим осаждением из газовой фазы на подложки из MgO и SrTiO_3 . Предварительно наносят пленку, содержащую Bi, Sr, Ca и Cu и отвечающую составу сверхпроводника с критической температурой 80 К, после отжига в атмосфере гелия, содержащей кислород в количестве 7—8 %, при температуре 320°C . Затем наносят пленку, содержащую Bi, Sr, Ca и Cu и отвечающую составу сверхпроводника с критической температурой 110 К, и проводят отжиг в аналогичной атмосфере при температуре 835°C .

Условия получения высокоплотного ВТСП состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ и его прочностные свойства при 4-точечном изгибе и сжатии рассмотрены в обзоре [16], содержащем 35 ссылок. Порошки Bi_2O_3 , SrCO_3 и CuO штамповали и спекали при 845°C на воздухе. Плотность ВТСП-керамики, высокотекстурированной в направлении оси c , параллельной направлению прессования, составила 87—92 % от теоретической. Термообработка образцов при 860°C в течение 100 ч не изменяла плотности или размера зерен. Фрактографический анализ разрушенных в результате приложения нагрузки образцов свидетельствует об отслоении зерен и расслоении керамики по плоскостям скопления зерен. Низкие прочностные свойства ВТСП-керамики объясняют слабой связью между слоями $\text{Bi}-\text{O}$.

Влияние параметров процесса спекания и химического состава на фазовый состав и сверхпроводящие свойства оксидных сверхпроводников типа $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_y$ с добавками PbO обсуждается в обзоре [17], содержащем 24 ссылки.

Приготовлению порошков предшественников для изготовления Bi-Sr-Ca-Cu-O -сверхпроводников посвящен обзор [18], содержащий 29 ссылок.

Эпитаксиальному росту сверхпроводящих тонких пленок состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ с плоскими поверхностями посвящен обзор [19], содержащий 11 ссылок. Изучены влияние материала подложки на морфологию и качество пленок, их электрические свойства. Пленки, выросшие на подложках с большим несоответствием решеток, имеют низкую температуру сверхпроводящего перехода. Напротив, пленки, выросшие на подложках с малым несоответствием решеток, имеют очень гладкую поверхность и высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Эти результаты интерпретируются в терминах внутренних напряжений, возникающих между пленкой и подложкой.

Образование фаз 2212 и 2223 в Bi-Sr-Ca-Cu-O -керамике в диффузионных процессах рассмотрено в обзоре [18], содержащем 9 ссылок.

Образованию фаз и плотности критического тока в $\text{Bi-Pb}(2223)$ -керамике в виде лент посвящен обзор [20], содержащий 97 ссылок.

Образование текстурированной фазы $\text{Bi-Pb}(2223)$ в моно- и многоволоконных лентах как результат нескольких реакций с участием промежуточной фазы $\text{Bi}(2212)$, впоследствии образующей моноклинную сверхструктуру, рассмотрены в обзоре [21], содержащем 17 ссылок. Для $\text{Bi-Pb}(2223)$ -лент показана прямая корреляция между степенью текстурирования исходных зерен $\text{Bi}(2212)$ после прокатки перед реакцией и проводимостью пластин $\text{Bi-Pb}(2223)$ после реакции. Обсуждается различие между плотностями критического тока спрессованных и прокатанных лент.

Фазовые равновесия и области гомогенности сверхпроводящих фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO}$ обсуждены в обзоре [22], содержащем 59 ссылок. Здесь также рассмотрены предварительные данные о фазовых равновесиях в системе, содержащей добавку Pb . Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CaO—PbO—SrO}$ подробно описана в обзоре [23], содержащем 84 ссылки. Приготовление, кристаллическая структура, термическая устойчивость, температура перехода в сверхпроводящее состояние, ДТА, образование фаз, влияние добавок серебра, горячее и холодное прессование, горячая ковка и само явление сверхпроводимости обсуждаются авторами [23]. Синтез и свойства сверхпроводящей системы Bi-Sr-Ca-Cu-O явились предметом специальной монографии [24]. Микроструктура висмутсодержащих купратных сверхпроводников и их сверхпроводящие свойства рассмотрены в обзоре [25], содержащем 70 ссылок. Оптические свойства висмутсодержащих купратов и родственных соединений представлены в обзоре [26], содержащем 143 ссылки. Здесь проводится сравнение с другими ВТСП. Также обобщены сведения о кристаллической структуре и транспортных свойствах рассмотренных систем. Синтез купратных ВТСП с использованием

комплексного метода полимеризации рассмотрен в обзоре [27], содержащем 44 ссылки. Синтез и модифицирование ионными пучками висмутовых сверхпроводящих ультратонких пленок описаны в обзоре [28], содержащем 16 ссылок. Пленки толщиной 70, 40, 20 и 10 Å наносили на MgO(001) подложки магнетронным распылением. При оптимизации условий термообработки были получены значительно более высокие величины температуры перехода в сверхпроводящее состояние: 106, 88 и 84 К для пленок толщиной 70, 40 и 20 Å соответственно. Минимальная толщина пленки, при которой возникает сверхпроводимость, составляет около 20 Å, что соответствует примерно половине размера элементарной ячейки. Температура перехода в сверхпроводящее состояние значительно возрастала под действием облучения потоком ионов аргона после отжига при относительно низкой температуре.

Применение метода дифракции на отражение высокоэнергетичных электронов (RHEED) для исследования структуры поверхности образцов Si(111) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ представлено в обзоре [29], содержащем 7 ссылок. Основные принципы и теория метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС) представлены в материаловедческом аспекте в кратком обзоре [30]. Приведены сведения о сверхпроводниках состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ в виде монокристаллов.

Транспортные свойства ВТСП-керамик типа Bi—Sr—Ca—Cu—O, многослойные керамики, границы зерен, электрополевые эффекты в пленках обсуждаются в обзоре [31], содержащем 16 ссылок. Термические и магнитные свойства Bi-содержащих купратных сверхпроводников типа Bi—Sr—Ca—Cu—O рассмотрены в обширном обзоре [32], включающем 182 ссылки. Обсуждаются фазовые диаграммы, магнитные свойства, переход в сверхпроводящее состояние и другие характеристики этого семейства сверхпроводников.

Разработке материала для приготовления сверхпроводящих проводов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ посвящен обзор [33], содержащий 24 ссылки. Сверхпроводник Bi(2212) считают одним из кандидатов для изготовления проводов. Процессы частичного плавления и медленного охлаждения позволяют получить хорошо ориентированную микроструктуру, хороший контакт между зернами. Исследования фазовых превращений позволили контролировать микроструктуру и сверхпроводящие свойства. Выявлены три фактора, ответственные за сверхпроводящие свойства: концентрация кислорода в атмосфере, состав сверхпроводящих порошков и режим термической обработки. Обсуждаются пути решения имеющихся проблем создания сверхпроводящих проводов.

Значительное число работ посвящено анализу химического состава ВТСП. Так, в [34] описано фотометрическое определение висмута, меди, кальция и стронция. Сравнительная оценка возможностей аналитического контроля стехиометрии ВТСП состава Bi—Pb—Ca—Sr—Cu—O при помощи титриметрии, РФЛА (варианты с применением большого и малого числа градуированных образцов), пламенной фотометрии и АЭС выполнена в [35]. Показано, что все перечисленные методы дают хорошо

согласующиеся между собой оценки стехиометрических индексов элементов в брутто-формуле исследуемого вещества. Наилучшей воспроизводимостью характеризуются титриметрия и РФЛА, а наименьшими затратами труда — РФЛА. Последний предпочтителен при анализе объемных образцов, поскольку титриметрия позволяет определять только сумму кальция и стронция. Применение пламенной фотометрии и АЭС дает возможность с удовлетворительной точностью контролировать стехиометрию образцов малой массы.

Висмутосодержащие ВТСП перспективны для практического использования по ряду причин. Они не имеют в своем составе сильно токсичных компонентов, например, таллия и ртути, для них характерна устойчивость свойств, они не содержат дорогостоящих редкоземельных элементов. Их пластичность позволяет создавать из них композиционные изделия в виде лент, проводов [36]. В обзоре [37], содержащем 12 ссылок, отмечено, что успех в технологии ВТСП будет зависеть от способности производить проволоку или ленту, обеспечивающую пропускание тока с высокой плотностью при высоких магнитных полях. В поликристаллических и керамических материалах плотность тока ограничивается слабыми межзеренными контактами. ВТСП на основе оксида висмута в этом смысле особенно предпочтительны, поскольку в них образуются относительно сильные межзеренные связи. Действительно, для составов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ($\text{Bi}(2212)/\text{Ag}$) и $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Bi}(2223)/\text{Ag}$) получены величины критической плотности тока более 105 A/cm^2 при $T = 4,2 \text{ K}$ в полях до 25 Тл.

Уже созданы силовые кабели для промышленного использования, токоограничители, защитные экраны и др. изделия [38]. В качестве иллюстрации можно привести исследование токонесущей способности проводов из висмутовой керамики [39].

Открытие и прогресс в области Bi-содержащих оксидных ВТСП в Японии описаны в обзорах [40—43]. Основное внимание уделяется Bi—Sr—Ca—Cu—O-сверхпроводникам.

Создание высокотемпературного сверхпроводящего материала на основе висмут-оксидной керамики представляется весьма актуальным для создания компьютерных томографов, новых типов кардиографов, малых циклотронов, малогабаритных электрических устройств, различных электрических устройств на переменном токе, конденсаторов энергии, компьютеров нового поколения, ускорителей, транспорта на воздушной подушке, электропроводящих линий и др. Одно это перечисление стимулирует многих исследователей продолжать усилия в разработке эффективных Bi-ВТСП.

5.2. Электрические, магнитные и оптические материалы

Висмутовые электрические, магнитные и оптические материалы находятся в ряду наиболее привлекательных объектов исследования. Именно в этой последователь-

ности далее излагаются сведения о работах, выполненных в этой области в основном в минувшее десятилетие.

Электрические висмутовые материалы имеют различное назначение. Далее в отношении электрических свойств приводятся сведения о диэлектрических, термоэлектрических и полупроводниковых висмутовых материалах.

Соединение висмута со смешанной валентностью состава $\text{Na}_2\text{Bi(III)}_4\text{Bi(V)AuO}_{11}$ синтезировано и изучено в [44]. Рентгеновские исследования монокристалла позволили авторам установить структуру этого соединения как относящуюся к типу тетрагональной структуры вольфрамовой бронзы. Обнаружилось, что прозрачные кристаллы этого соединения красного цвета являются электрическими изоляторами.

Структурные и диэлектрические свойства керамики $\text{Bi}_2\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,5}$ при x от 0,01 до 0,5 описаны в [45]. Кристаллическая структура превращается из орторомбической в тетрагональную при $x \geq 0,1$ вплоть до 0,5. С увеличением x размер зерен уменьшается от 18 до 4 мкм, температура Кюри понижается от значения 725 К, диэлектрическая постоянная и тангенс угла диэлектрических потерь при комнатной температуре уменьшаются.

Структуры, фазовые превращения и диэлектрические свойства керамик состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ со структурой пироклора изучены в [46]. Рассмотрены соотношения между орторомбической и кубической модификациями, влияние висмута на разупорядочение кубической структуры. Отмечаются превосходные диэлектрические свойства керамик: очень низкие диэлектрические потери и высокая диэлектрическая проницаемость с устойчивыми частотной и температурной характеристиками.

Устойчивость фаз и электрические свойства нового материала состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CdO--CdF}_2$ рассмотрены в [47]. Выращивание монокристаллов BiSeI , их морфология, диэлектрическая проницаемость и фазовые превращения изучены в [48]. Диэлектрические пленки на основе $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ стали предметом детальных исследований [49] электрических свойств: концентрации носителей заряда, дрейфовой подвижности, длины свободного пробега, коэффициента диффузии носителей, длины дебаевского экранирования и др.

Термоэлектрические материалы — это среды, в которых имеет место совокупность физических явлений, обусловленных взаимосвязью между тепловыми и электрическими процессами в твердых проводниках. К ним относят эффект Зеебека, эффект Пельтье и эффект Томсона. Причиной термоэлектрических явлений служит нарушение теплового равновесия в потоке носителей тока. Термоэлектрические материалы имеют разнообразные практические применения.

Обзор висмутовых термоэлектрических материалов начнем с указания на общий подход к приготовлению гомогенных неорганических твердых растворов бездиффузионным затвердеванием, который изложен в [50]. Высокогомогенные сплавы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ были приготовлены быстрым переводом из жидкого состояния. Данные рентгеновского микроанализа свидетельствуют, что подобные

сплавы являются не более гомогенными, чем образцы, полученные плавлением или прессованием после длительного отжига. Вследствие их более высокой химической гомогенности полученные таким способом термоэлектрические материалы обнаруживают преимущества при изготовлении из них приборов.

Способ приготовления термоэлектрических материалов изложен в [51]. Несколько мишеней, содержащих Bi, Te, Sb и/или Se при различных соотношениях, помещали в вакуумную камеру, подложку размещали напротив мишеней, луч лазера направляли на мишени, их материал испарялся и осаждался на подложке.

Термоэлектрические материалы Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и $\text{Bi}_8\text{Sb}_{32}\text{Te}_{60}$ были приготовлены механическим сплавлением в планетарной мельнице [52]. Образцы $\text{Bi}_8\text{Sb}_{32}\text{Te}_{60}$ получали сплавлением Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в течение не менее 8 ч. Образцы отличались высокой стехиометрией и гомогенностью. Материал с высокими характеристиками на основе сплава Bi—Te получен электроосаждением из соответствующего раствора в атмосфере инертного газа. Полупроводниковые свойства пленок наиболее выражены при соотношении Te/Bi, равном 1,3—1,45 [53]. Материалы, основанные на тройных твердых растворах халькогенидов висмута и сурьмы, таких как $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ и особенно $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—ySe}_y$, при выращивании из расплава имеют тенденцию к образованию дендритов [54]. Это приводит к значительной химической негомогенности материала и многокомпонентности структуры. Авторы [54] изучили влияние длительного отжига при 380—400 °C на микроструктуру, фазовый состав и свойства. Подобраны режимы получения столбчатой структуры и хорошей текстуры, обеспечивающих максимальные термоэлектрические свойства вдоль оси роста.

Термоэлектрические материалы *n*-типа $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и *p*-типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{SeO}_{0,15}$ были синтезированы горячим прессованием при 380—440 °C под давлением 200 МПа в атмосфере аргона. Оба соединения обладали высокой плотностью и высоким качеством кристаллов. Наблюдались преимущественная ориентация зерен и высокая концентрация дислокаций. Плоскости спайности были перпендикулярны оси *c*. С ростом температуры прессования качество материала улучшалось [55].

Использование монокристаллов твердых растворов халькогенидов сурьмы и висмута, выращенных по методу Чохральского с подпиткой жидким расплавом в микроохладителях с высокой степенью микроминиатюризации, позволяет существенно расширить диапазон достижимых температур и повысить энергетическую эффективность термоэлектрического охлаждения благодаря высоким термоэлектрическим параметрам монокристаллов. Из-за высокой однородности монокристаллов значительно снижаются технологические отходы при изготовлении термоэлементов [56]. Монокристаллы такого же типа состава $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ описаны в [57, 59].

Теллуриды и твердые растворы составов YbBi_2Te_4 , YbBi_4Te , $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}\text{Yb}_2\text{Te}_x$ также изучены в качестве термоэлектрических материалов [58]. Синтез, выращивание и свойства монокристаллов $\text{Ln}_4\text{Bi}_2\text{S}_9$, где Ln — La, Ce, Pr, Nd, обсуждаются в [60]. Структура и термоэлектрические свойства новых соединений состава K—Bi—Se, K—

Bi—S, Ba—Bi—Te, Cs—Bi—Te и Rb—Bi—Te исследованы в работе [61]. Эти материалы со сложными составами и электронными структурами позволяют достигнуть высоких значений термо-э.д.с. при низкой теплопроводности. Термоэлектрическое поведение обнаружено у новых соединений висмута $\text{KBi}_{6,33}\text{S}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{S}_{13}$ [62]. Их синтез осуществлялся прямым взаимодействием K_2S и Bi_2S_3 при высокой температуре (>700 K). Авторы [62] определили типы и параметры этих соединений, измерили их электропроводность и теплопроводность.

В качестве термоэлектрического материала описана керамика состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2 \times \text{Ca}_{1-x}\text{Cl}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ в виде монокристаллов и поликристаллических образцов [63].

Термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов на основе Bi_2Te_3 рассмотрены в [64]. Подвижность носителей, решеточная теплопроводность и др. свойства описаны для различных изовалентных замещений в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ и $\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$.

Эвтектические сплавы в системах Bi_2Te_3 —PbTe, Sb_2Te_3 —PbTe и Sb_2Te_3 —SnTe исследованы в [65]. Показано, что коэффициент Зеебека слабо зависит от содержания PbTe и SnTe, но электропроводность и теплопроводность обнаруживают значительную зависимость от их содержания. Указанную зависимость авторы [65] объясняют микроструктурными изменениями, связанными с различными скоростями охлаждения в процессе затвердевания или с режимом последующей тепловой обработки.

Термоэлектрический материал p -типа $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ исследован при изменении условий его получения методом горячей экструзии. Изучались ориентация зерен, пористость, изменение дислокационной картины в процессе рекристаллизации. При увеличении температуры экструзии концентрация носителей увеличивается, их подвижность уменьшается, растут величины коэффициента Зеебека и теплопроводность [66].

Соотношение между структурой и транспортными свойствами $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2} \times \text{Sr}_{1,9-x}\text{La}_x\text{CuO}_z$ изучено при вариации температуры методами рентгеновской дифракции и термо-э.д.с. Экспериментальные данные показали, что структурные переходы тетрагональной и орторомбической фаз имеют место ниже 200 K в образцах с $x < 0,5$. Аномалии в термо-э.д.с. наблюдались внутри температурной области структурного перехода [67].

Висмут и сурьму использовали для получения двухслойных пленок. Морфология и структура пленок были различными в зависимости от порядка нанесения слоев. Первоначальная до отжига микроструктура пленок определяла преимущественный характер межслоевой диффузии — решеточной или по границам зерен [68].

Модифицированным методом эпитаксиального напыления изготовлены тонкие пленки висмута и сурьмы на (111)-поверхности кремниевой подложки. Пленки были поликристаллическими и имели преимущественную ориентацию оси (111) в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [69].

Тонкие пленки Bi_2S_3 различной толщины в [70] приготовлены химическим осаждением из водных кислотных растворов с использованием тиосульфата в качестве

источника сульфид-ионов. Изучено влияние толщины пленок на их оптические, структурные и электрические свойства. Наблюдалось изменение оптической ширины запрещенной зоны на 0,6 эВ, уменьшение электрического сопротивления от $2,8 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^3$ Ом·см и увеличение размеров зерен от 5,2 до 8,0 нм при изменении толщины пленок от 52,7 до 220 нм. Эти изменения авторы [70] приписали квантовому размерному эффекту в полупроводящих пленках.

Тонкие пленки твердого раствора состава $\text{Bi}_8\text{Sb}_{15}$ получены и изучены в [71]. Свойства пленок связываются с их структурой, с образованием текстуры и генерацией дефектов. Пленки предложено использовать в термоэлектрических устройствах для охлаждения и стабилизации температуры.

Тонкие пленки Bi_2Te_3 получены на подложке SiO_2 [72]. Подробно изучены их структурные, морфологические и электрические свойства. Авторы [72] пришли к выводу о перспективности этих пленок при изготовлении термоэлектрических устройств, микрогенераторов, микрохолодильников и микросенсоров.

Эпитаксиальные тонкие пленки висмута и Bi/CdTe сверхрешеток, выращенных на подложках CdTe , изучены в качестве термоэлектрического материала в [73]. Цитированные авторы обсуждают температурную зависимость термо-э.д.с. гетероструктур в сравнении со свойствами объемных материалов.

Термоэлектрические пленки $\text{Bi}-\text{Sb}-\text{Te}$ *n*- или *p*-типа на полиамидной подложке получены в [74]. Пленки обладают высокими и устойчивыми термоэлектрическими характеристиками, значительно лучшими, чем у объемных монокристаллов. Предложены условия напыления пленок на подложки с большой поверхностью с эффективными и воспроизводимыми характеристиками.

Тонкопленочный термоэлектрический прибор на основе $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4} \times \text{Se}_{0,6}$ создан для производства энергии, и его характеристики подробно описаны в [75].

Соединения висмута привлекательны и для создания материалов с полупроводниковыми свойствами. Как известно, полупроводники, в отличие от диэлектриков, имеют сравнительно узкую запрещенную зону, у типичных полупроводников она менее 1 эВ. Химически чистые полупроводники, называемые собственными полупроводниками, представлены как химическими элементами (германий, кремний и др.), так и соединениями (арсенид индия, карбид кремния и др.). Намеренное введение примесей позволяет управлять свойствами полупроводника. Полупроводниковыми свойствами обладают как кристаллические, так и аморфные твердые тела. Среди аморфных полупроводников различают ковалентные (Ge , Si и др.), халькогенидные стекла ($\text{As}_{31}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{21}\text{Te}_{18}$ и др.), оксидные стекла ($\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ и др.), диэлектрические пленки (SiO_x , Al_2O_3 , Si_3N_4 и др.). Аморфные полупроводники рассматривают как сильно легированные компенсированные полупроводники, у которых дно зоны проводимости и потолок валентной зоны флуктуируют, причем эти флуктуации порядка ширины запрещенной зоны. Аморфные полупроводники обладают рядом уникальных

свойств. Так, халькогенидные стекла благодаря прозрачности в ИК-области спектра, высокому сопротивлению и фоточувствительности применяют для изготовления электрофотографических пластин. У аморфных полупроводников ярко выражен эффект электрического переключения из высокоомного состояния в низкоомное и обратно, что позволяет создавать элементы со временем срабатывания 10^{-10} с и менее. Полупроводниковые материалы применяют, в частности, при изготовлении варисторов — активных нелинейных сопротивлений, электрические характеристики которых зависят от напряженности электрического поля [76]. Варисторы практически безынерционны и симметричны — при перемене полярности остаются симметричными.

Для технического применения варисторы изготавливают в виде дисков и других форм из порошкообразных материалов. Для связывания зерен используют глину, жидкое стекло, легкоплавкое стекло, ультрафарфор, кремнийорганические лаки и искусственные смолы. Материал со связкой подвергают обжигу, а затем наносят электроды. Увеличение электропроводности варисторов при возрастании напряженности электрического поля объясняют электронной эмиссией из острых граней зерен, микронагревом контактирующих точек, увеличением проводимости оксидных пленок и возрастанием тока через p — n -переходы между зернами. Применяют варисторы для стабилизации напряжения, искрогашения на контактах, в качестве регуляторов числа оборотов двигателей, громкости звука и т.п.

Далее приведены сведения о разработке висмутовых полупроводниковых материалов, в том числе об использовании их при изготовлении варисторов.

Поликристаллический материал в виде черного порошка с игольчатой формой кристаллов состава BaBiTe_3 синтезирован и охарактеризован в [77]. Установлены параметры и тип слоистой кристаллической структуры. Данные по электропроводности, термо-э.д.с., теплопроводности и ИК-поглощению обсуждаются в рамках зонной схемы и указывают на принадлежность этого соединения к узкозонным полупроводникам.

Синтез, электрические, оптические и фотопроводящие свойства полукристаллического полупроводника состава InBi_2Te представлены в [78].

Высокие значения термо-э.д.с. и низкая теплопроводность обнаружены в новых полупроводниковых тройных висмутсодержащих сплавах $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ и $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Se}_{14}$ [79].

Нестехиометрическое соединение $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-y}$ со структурой типа перовскита было синтезировано при 1100°C . Его химическая формула и валентное состояние железа определяли химическим анализом. Структуру и свойства устанавливали методами рентгеновской дифракции, ИК- и мессбауэровской спектроскопии. Соединение имеет $Fm\bar{3}m$ тип симметрии и обнаруживает полупроводниковые свойства. Ионы железа подвергаются реакции диспропорционирования. Синтез осуществляли при более низкой температуре и меньшей продолжительности процесса в сравнении с литературными данными [80].

Bi—Sb полупроводниковый сплав был синтезирован механическим сплавлением в [81], а полупроводниковый сплав GaInSbBi, получаемый методом молекулярно-лучевой эпитаксии [82], использовали в качестве детектора ИК-излучения.

Слоистые полупроводниковые соединения $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$, GeBi_2Te_4 и GeBi_4Te_7 изучены физико-химическими методами в [83], а фазовые переходы в полупроводниковых соединениях состава $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$, GeBi_2Te_4 и GeBi_4Te_7 рассмотрены в [84]. Аморфные полупроводники состава $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80-x}\text{Bi}_x$ стали предметом исследования фотоакустических и оптических свойств [85].

Транспортные свойства аморфных $\text{CuO—Bi}_2\text{O}_3$ полупроводников описаны в [86]. Цитированные авторы измерили температурные зависимости электропроводности спрессованных таблеток в интервале 300—493 К и нашли величины энергии активации. Обнаружены два участка с различными механизмами проводимости. Проводимость увеличивается, а энергия активации уменьшается с ростом содержания CuO. Энергия активации проводимости в обоих участках менее 1 эВ, что указывает на электронный характер проводимости. С увеличением содержания CuO диэлектрическая постоянная уменьшается.

Тонкие пленки Bi_2O_3 были приготовлены методом распылительной сушки на стеклянных подложках при оптимизированной температуре подложки 450 °С [87]. Скорость распыления поддерживалась постоянной в процессе осаждения пленки. Эти пленки затем были конвертированы в тонкие пленки Bi_2S_3 химическим методом путем погружения пленки Bi_2O_3 в раствор Na_2S . Авторы этой работы приводят данные о структурных, оптических и электрических свойствах пленок Bi_2O_3 и Bi_2S_3 .

Тонкие пленки Bi_2S_3 осаждали химическим методом. С этой целью комплекс нитрата висмута с триэтанолом приводили в контакт с водным раствором тиомочевны. Получаются пленки хорошего качества — однородные, воспроизводимые, с высокой плотностью и отражающей способностью и без трещин. Исследованы микроструктура и поверхностная топография пленок. При отжиге на воздухе при 393 К пленки слабо кристаллизуются и сохраняют устойчивость вплоть до 573 К. Размеры кристаллов и их кристалличность возрастают при увеличении толщины пленки. Энергия активации электропроводности в интервале температур 300—363 К составила 0,155 эВ. При температуре выше 363 К проводимость является собственной с шириной запрещенной зоны 1,38 эВ [88].

Тонкие пленки состава $(\text{Bi}_{0,6}, \text{Sb}_{0,4})_2\text{Te}_3$ различной толщины наносили методом магнетронного распыления на специально очищенные стеклянные пластинки при комнатной температуре. Пленки имели поликристаллическое строение, и размер зерен увеличивался с ростом толщины. Электропроводность была измерена в интервале температур 300—450 К с двумя циклами нагревания и охлаждения. В течение первого цикла поведение образцов было необратимым. После второго цикла, а также после отжига образцы приобретают полупроводниковые свойства. Энергия активации про-

водимости зависит от толщины пленки, что объясняют захватом носителей на границах раздела [89].

Приготовление варисторов с использованием соединений висмута осуществляли в [90] следующим образом: смешивание добавок, содержащих Bi_2O_3 , с основным компонентом ZnO ; встряхивание смеси; обжиг; охлаждение в нейтральной или слабо восстановительной атмосфере в определенном температурном интервале, предпочтительно 900—600 °С.

Фазовые превращения и микроструктура в ходе эволюции при спекании Bi—Mn химически допированного ZnO порошка исследованы в [91]. Допирование имело целью улучшить спекание варисторов, распределение добавок и электрические характеристики. Исследование распределения добавок позволило идентифицировать несколько Bi- или Mn- обогащенных фаз, которые кристаллизуются, плавятся или растворяются в ходе спекания. Эти превращения ограничивают либо увеличивают гомогенность распределения Mn в керамике.

Добавление до 0,3 мол. % Bi_2O_3 к варисторной керамике $\text{SnO}_2\text{CoONb}_2\text{O}_5$ увеличивает ее линейный коэффициент и размер зерен. Это связано, вероятно, с увеличением концентрации дефектов на границах зерен SnO_2 , что способствует образованию потенциальных барьеров типа Шоттки [92].

Возвращаясь к диэлектрическим материалам, отметим, что в толстопленочном резисторостроении стоит проблема разработки паст высокоомных переменных и постоянных прецизионных резисторов с температурным коэффициентом сопротивления не более 3 % от номинального. В качестве функциональных материалов предложено использовать порошки пироклороподобной фазы рутенита висмута, легированной редкоземельными элементами гадолинием или неодимом. Получение порошков термическим разложением соосажденных гидроксидов позволило снизить температуру синтеза и получить однородные материалы с полиэдрической формой зерен и развитой удельной поверхностью. Порошки использованы в качестве токопроводящей фазы переменных резисторов [93].

Специфическая особенность токопроводящих материалов, обеспечивающая заданные параметры толстых пленок, связана с важной ролью дисперсности и структурно-морфологических свойств порошков. Термическое разложение гидроксидов в виброкипящем слое позволило подавить процессы собирательной рекристаллизации и спекания частиц и получить однородные ультрадисперсные порошки из мелких (0,01 мкм) агрегированных кристаллов с мезопористой структурой и удельной поверхностью 15—25 м²/г. Повышенная реакционная способность таких порошков обеспечивает их хорошую совместимость при вжигании паст [94].

Магнитные материалы среди соединений висмута также достаточно широко представлены. Магнитоупорядоченное состояние вещества — ферромагнетизм, — в котором магнитные моменты атомных носителей магнетизма образуют несколько магнитных подрешеток с магнитными моментами, направленными навстречу друг

другу или имеющими более сложную пространственную ориентацию. Ферримагнетиками называют вещества, в которых при температуре ниже точки Кюри устанавливается ферримагнитный порядок атомных магнитных моментов. Частный случай ферримагнетизма — ферромагнетизм, когда в веществе имеется только одна подрешетка. Антиферромагнетизм — это случай ферримагнетизма, когда все подрешетки состоят из одинаковых магнитных ионов и самопроизвольная намагниченность вещества равна нулю. Зависимость магнитного насыщения от напряженности магнитного поля неоднозначна и вызывает магнитный гистерезис. Огромное большинство ферримагнетиков являются диэлектриками или полупроводниками. С этим связаны возможности их практического применения в ВЧ- и СВЧ-устройствах, так как в них ничтожно малы потери на вихревые токи в переменных электромагнитных полях даже очень высокой частоты.

Наиболее обширный класс хорошо изученных и широко используемых ферримагнетиков образуют ферриты — сложные оксиды, содержащие железо и др. элементы. Ферриты (шпинели, гранаты и гексаферриты) сочетают ферромагнитные и полупроводниковые или диэлектрические свойства, благодаря чему они получили широкое применение как магнитные материалы в радиотехнике, вычислительной технике. По легкости намагничивания и перемагничивания различают магнитотвердые и магнитомягкие материалы. В отдельные группы выделяют термомагнитные сплавы, магнитострикционные материалы, магнитодиэлектрики и др. специальные материалы. Разрабатываются магнитные материалы, в которых магнитные свойства сочетаются с необходимыми электрическими, оптическими и тепловыми свойствами.

Их применяют для изготовления магнитострикционных преобразователей электромагнитной энергии в механическую и наоборот (излучатели акустических колебаний, датчики давления, фильтры и др. приборы).

Магнитодиэлектрики — это магнитные материалы, представляющие собой конгломерат магнитного порошка (из ферро- и ферримагнетиков) и связки диэлектрика (полистирола, резины и др.). В макрообъектах они обладают высоким электрическим сопротивлением, зависящим от количества и типа связки. Магнитодиэлектрики могут быть как магнитотвердыми, так и магнитомягкими материалами. Магнитодиэлектрики применяют для изготовления сердечников катушек индуктивностей и т.п. радиотехнических устройств, постоянных магнитов и др.

Термомагнитные материалы — это ферромагнитные сплавы с сильной зависимостью намагниченности насыщения от температуры в заданном магнитном поле. Это свойство проявляется вблизи точки Кюри, где тепловые движения частиц вещества дезориентируют их магнитные моменты. У большинства применяемых сплавов значения точки Кюри лежат между 0 и 200 °С. К преимуществам термомагнитных материалов относят обратимость свойств в интервале ± 70 °С, хорошую воспроизводимость характеристик. Применяют термомагнитные материалы в качестве магнит-

ных шунтов, магнитных добавочных сопротивлений, реле, момент срабатывания которых зависит от температуры [95].

Далее приведены сведения о магнитных висмутовых материалах, опубликованные за последнее время.

Очень необычное магнитное поведение α - Bi_2O_3 наблюдали в широкой области температур и магнитных полей [96]. Продольный магнитоэлектрический эффект обнаружили при 4,2 К. В работе предполагается существование антиферроэлектрически упорядоченной подсистемы электрических диполей в оксиде висмута. Предложен механизм спин-орбитального взаимодействия как физической причины наблюдаемого упорядочения магнитных моментов. Стекла на основе Bi_2O_3 изучены в [97], указывается на перспективность использования этих стекол в качестве магнитооптического материала.

Магнитные соединения со структурами типа Cr_5Bi_3 и In_5Bi_3 рассмотрены в обзоре [98], содержащем 36 ссылок. Соединения, кристаллизующиеся по типу Cr_5Bi_3 , могут быть разделены на два подсемейства. Два бинарных соединения Ti_5Te_3 и Ti_5Se_3 , которые принадлежат главному подсемейству, так называемому In_5Bi_3 подсемейству, отличаются в некоторых структурных деталях и обнаруживают различные физические свойства. Изучено также влияние замещения части ионов таллия на другие металлы и части атомов галогенов на другие галогены. Рассмотрены также кристаллические структуры, физические свойства (сопротивление, проницаемость, температура Кюри) некоторых тройных производных этих соединений.

Система Eu-Bi содержит фазы Eu_5Bi_3 , Eu_4Bi_3 и $\text{Eu}_{11}\text{Bi}_{10}$. В [99] определен структурный тип этих фаз и более подробно охарактеризован Eu_4Bi_3 . Это соединение получают из элементов при температуре 1100 °С в течение 24 ч. Температурная зависимость магнитной восприимчивости свидетельствует об антиферромагнитном поведении с температурой упорядочения 18 К. Температурная зависимость сопротивления указывает на металлическую проводимость Eu_4Bi_3 с величиной удельного сопротивления при комнатной температуре 1,3 Ом·см. Структура Eu_4Bi_3 состоит из искаженных октаэдров с шестью атомами Bi, координированными к центральному атому Eu. Последний также координируется к трем другим атомам Eu и образует трехмерную сетку из взаимосвязанных колец. Атомы Bi координируются к восьми атомам Eu. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соотносится с антиферромагнитным поведением при температуре порядка 18 К. Температурная зависимость сопротивления свидетельствует, что Eu_4Bi_3 проявляет свойства металла с сопротивлением при комнатной температуре порядка 1,3 Ом·см.

Пленки MnBiAl получены вакуумным напылением в [100]. Цитированные авторы изучили их магнитооптические свойства и намагничивание при низких температурах. Магнитные свойства в наибольшей мере присущи соединению состава $\text{MnBi}_{0,47}\text{Al}_{0,15}$.

Свойства ферромагнитного материала BiFeO_3 изучены в [101]. Исследовано влияние анизотропии на статические и динамические свойства в одноосном антиферромагнитном и модулированном состояниях. Фазовые переходы и линейный магнитоэлектрический эффект в феррите висмута BiFeO_3 описаны в [102]. Химические связи и явления Фарадея в кристаллах $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ изучены авторами [103]. Изучение магнитной восприимчивости и мессбауэровских спектров перовскитоподобного $\text{Bi}_2\text{FeRhO}_6$ выполнено в [104]. При низкой температуре получено доказательство антиферромагнитных взаимодействий. Мессбауэровские данные позволяют дать удовлетворительное объяснение особенностям температурной зависимости магнитной восприимчивости как суперпозиции антиферромагнитного и парамагнитного состояний.

Магнитные и диэлектрические свойства кристаллов BiMnO_3 изучены в [105] в интервале температур 4,2—250 К. Определена точка Нееля. Парамагнитная восприимчивость обнаруживает отклонение от закона Кюри—Вейсса. Диэлектрические свойства в парамагнитной области отличаются от таковых в антиферромагнитной области. Аномальные магнитные свойства у висмутсодержащих манганитов отмечены авторами [106]. Магнитные свойства твердых растворов на основе манганатов лантана и висмута также изучены в [107]. Замещение ионов La^{3+} на ионы Bi^{3+} вызывает переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, в то время как BiMnO_3 является ферромагнитным. Этот результат объясняется авторами [107] в терминах сверхобменного взаимодействия анионов с локальными нарушениями кристаллической структуры.

Хотя ионы La^{3+} и Bi^{3+} имеют близкие ионные радиусы, система $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ отличается от системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в которой ферромагнетизм с металлической проводимостью обеспечивается двойным обменным механизмом [108]. BiMnO_3 , который синтезировали под высоким давлением, является ферромагнитным изолятором с $T_c = 105$ К, в противоположность антиферромагнитному LaMnO_3 . Хотя введение Sr в это соединение увеличивает проводимость, неметаллическое состояние возникает в твердом растворе вплоть до $x = 0,67$. Насыщение магнитного момента, наблюдаемое в BiMnO_3 , уменьшается очень быстро с увеличением x , и ферромагнетизм исчезает при $x > 0,4$. Возможно, высокая поляризующая способность иона Bi^{3+} с неподделенной $6s^2$ электронной парой вызывает локальное нарушение перовскитной структуры, которое снижает подвижность носителей заряда. Действительный ферромагнетизм в BiMnO_3 требует механизма иного, чем это следует из теории двойного обмена.

Влияние замещения висмутом на структурные, магнитные и транспортные свойства поликристаллических образцов и тонких пленок La-Ca-Mn-O рассмотрено в [109]. Пленки состава $\text{La}_{0,62}\text{Bi}_{0,05}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, напыленные на поверхность (111) Si, были поликристаллическими, тогда как на поверхности (100) Si они были текстурированными с ориентацией (110). В объеме поликристаллических образцов замещение висмутом приводит к очень незначительному уменьшению постоянной решетки и к

небольшому снижению температуры Кюри (230 против 240 К) для состава $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$. Пленки, однако, показывают уменьшение постоянной решетки на 0,4 % и относительно значительное повышение температуры Кюри (до 262—266 К) вследствие уменьшения длины связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$. Хотя магнитные параметры идентичны для поликристаллических образцов и ориентированных пленок, электрическое сопротивление и ЯМР-данные для (110) текстурированных пленок выявляют следующие аномальные данные: полупроводниковый характер проводимости и отсутствие перехода металл—полупроводник, наблюдаемого вблизи температуры Кюри в поликристаллических объемных образцах и тонких пленках.

Ферромагнитный материал состава $\text{SrBi}_3\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$ был приготовлен двойным спеканием. Определены параметры структуры. Импедансные и диэлектрические характеристики измерены в интервале температур от комнатной до 60 °С в широком диапазоне частот [110].

Используя новую технологию эпитаксиального наращивания, авторы [111] синтезировали образцы, обладающие уникальным сочетанием статических магнитных, магнитооптических и динамических свойств в системе висмут—лантанид—феррит—галлат. Представлена новая концепция развития этого направления исследований.

Магнитные и магнитоэлектрические свойства $\text{LaBi}_4\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ исследованы в работе [112]. Этот четырехслойный ферромагнитный материал принадлежит к семейству соединений Ауривиллиуса с орторомбическим искажением. Поликристаллические образцы подвергали различным способам компактирования, что приводило к различиям микроструктуры. Измерения намагничивания в интервале температур от 80 К до комнатной определили небольшой гистерезис.

Аморфные оксиды (пленки или порошки) в виде системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$, приготовленные золь-гель методом, обнаруживают значительно возросшую спонтанную поляризацию после отжига при температуре выше 500 °С на воздухе. Намагничивание пленок характеризуется резким максимумом в областях, обогащенных Fe_2O_3 , когда температура отжига достигает 700 °С, и в образцах, остающихся аморфными, тем не менее в рентгеновской дифракции обнаруживается гало-решетка. Дальнейший рост температуры отжига приводит к быстрому уменьшению намагниченности, причем рентгеновские дифракционные линии указывают на присутствие пара- и/или антиферромагнитных оксидов, таких как $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$, BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Спонтанное намагничивание вызвано наноферромагнитными кластерами, которые нельзя обнаружить в рентгеновской дифракции. Для выяснения микроскопической картины были выполнены также измерения мессбауэровских спектров [113].

Магнитные и электрические свойства $\text{Ni}-\text{Zn}$ ферритов, допированных Bi_2O_3 , изучены в [114]. Синтезированные образцы имели состав $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Bi}_x\text{Fe}_{2,0-x}\text{O}_4$. Данные рентгеновской дифракции указывают, что ионы висмута скорее присутствуют в состоянии Bi^{5+} и замещают часть ионов Fe^{2+} . Измерение электропроводности с рос-

том температуры авторы [114] объясняли обменом поляронами между состояниями Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Магнитные свойства обнаружены у системы $\text{Bi}_{0,267}\text{Pr}_{0,733}\text{SrO}_{3-d}$. Структура этого соединения и его магнитные характеристики описаны в [115]. При температуре 1,4 К магнитное упорядочение отсутствует, но при $T = 4,2$ К обнаруживается парамагнитное поведение.

Анизотропия электрического транспорта и магнитосопротивления в напыленных тонких пленках $\text{La}_{0,62}\text{Bi}_{0,05}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ на кремнии изучена в [116]. Пленки, напыленные на грань (111) Si, имели поликристаллическое строение, тогда как на грани (100) Si получались текстурированные пленки с ориентацией (110). Оба типа пленок имели близкие величины постоянной решетки и относительно высокие значения температуры Кюри (262—266 против 230 К для объемных кристаллов). Хотя пленки имели идентичные магнитные параметры, сопротивление и магнитосопротивление для (110) текстурированных пленок обнаруживают некоторые особенности, указывающие на возможную зависимость магнитотранспортных свойств от кристаллографической ориентации.

Висмутосодержащие пленки для магнитооптической записи рассмотрены в обзоре [117], содержащем 14 ссылок. Авторами [117] обсуждаются влияние замещающих ионов висмута на магнитооптические характеристики и аспекты практического применения гранатовых пленок.

Оптические висмутовые материалы имеют различное назначение. Оптические тонкие пленки обычно формируют на массивной подложке из стекла, кварца или другой оптической среды с помощью термического испарения вещества и его осаждения на поверхности подложки, химического осаждения, катодного распыления или химических реакций материала подложки с выбранным веществом. Для нагрева таких слоев используют оксиды (алюминия, кремния, титана), фториды (магния, кальция, лития), сульфиды (цинка, кадмия) и др. соединений, а также полупроводники (кремний, германий).

Специфика тонких пленок состоит в том, что определяющую роль играет интерференция света между световыми волнами, частично отраженными от верхних и нижних границ слоев.

Одно из важнейших применений тонких пленок — уменьшение отражательной способности поверхности оптических деталей (просветление оптики). Многослойные покрытия из большого (13—17 и более) числа чередующихся слоев с высоким и низким показателями преломления применяют для изготовления зеркал с большим (до 99,5 %) коэффициентом отражения. С помощью многослойных покрытий разделяют падающий свет на прошедший и отраженный практически без потерь на поглощение. На этом принципе созданы светоделители (полупрозрачные зеркала). Среди других применений тонких слоев — интерференционные поляризаторы, интерференционные светофильтры, защита металлических зеркал от коррозии, создание светочувстви-

тельных слоев фотокатодов болометров, создание лазеров и квантовых усилителей света, приборов высокого разрешения (например, интерферометров), дихроичных зеркал для цветного телевидения и др.

Оптически активные материалы — это среды, обладающие естественной оптической активностью, т.е. способностью среды вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через нее оптического излучения (света). Впервые оптическая активность была обнаружена в кварце, а затем в чистых жидкостях, растворах и парах многих веществ. Оптически активные материалы разделяют на правовращающие (положительное вращающие) и левовращающие (отрицательное вращающие). Это условное деление теряет смысл лишь вблизи полос собственного (резонансного) поглощения среды. Некоторые вещества оптически активны лишь в кристаллическом состоянии, так что их оптическая активность — свойство кристалла в целом, а не определяется строением отдельных молекул. Современная теория оптической активности учитывает взаимодействие электрических и магнитных дипольных моментов, наведенных в молекуле полем проходящей волны, а также дисперсию — зависимость показателя преломления среды от длины световой волны. Для нормальной оптической активности показатель преломления увеличивается с ростом длины волны.

От естественной оптической активности отличают искусственную или наведенную, проявляющуюся лишь при перемещении оптически неактивного вещества в магнитном поле (эффект Фарадея). При этом линейно поляризованный монохроматический свет, проходя через такую среду, испытывает вращение плоскости поляризации. Подавляющее число магнитооптических явлений связано с расщеплением уровней энергии атома (снятие вырождения).

Магнитооптические явления и разработка соответствующих материалов интенсивно развивались в последние десятилетия. В особенности это относится к таким материалам, как полупроводники и магнитоупорядоченные кристаллы — ферриты и антиферромагнетики. В отличие от диамагнетиков и парамагнетиков, во взаимодействии света с магнитоупорядоченными средами главную роль играют не внешние поля, а внутренние магнитные поля этих сред (их напряженности достигают 10^5 — 10^6 Э), которые определяют спонтанную намагниченность подрешеток или кристалла в целом и ее ориентацию в кристалле. Магнитооптические свойства прозрачных ферритов и антиферромагнетиков используют в системах управления лазерным лучом (модуляторах света) и для оптической записи и считывания информации.

Далее приведены сведения об исследованиях и разработке висмутовых оптических материалов в основном за последнее десятилетие.

В [118] изучена оптическая сила ротатора чистых и допированных Al, P, Sc, Ta, Al + P и Sc + Ta кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Установлено, что влияние различных ионов с одинаковым зарядом на оптическую активность одинаково. Таким образом, большее значение валентности в сравнении с ионным радиусом примесных ионов подтверждается. Показано, что при совместном введении примесных ионов с различной ва-

лентностью их влияние компенсируется. Как правило, Al и Sc уменьшают оптическую силу ротатора, тогда как Р и Та увеличивают ее.

Свойства силленита $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ как оптически активной среды проявляются и в том, что при освещении недопированных образцов линейно поляризованным светом возникает сильный линейный оптический дихроизм. Это фотоиндуцированное состояние является устойчивым в темноте при $T < 77 \text{ K}$ и обратимо изменяется в направлении увеличения поляризации. Спектры линейного оптического дихроизма дают некоторые основания приписать ее частице BiTi^{4+} [119]. Синтез и выращивание высокосовершенных монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ осуществлены в [120], определен показатель преломления, изучены электрооптические явления в кристаллах. Фоторефрактивные свойства $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ подробно описаны в [121]. Фотоэлектрические характеристики титаната висмута, легированного цинком, даны в [122].

Сосуществование оптической активности, пьезоэлектрических и фотоэластических эффектов в фоторефрактивных материалах, таких как $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, делает измерение их электрооптических коэффициентов достаточно сложным. В работе [123] приводятся экспериментальные данные о попытках преодолеть эти затруднения.

Акустооптическая и оптическая эффективность германатных стекол, содержащих оксиды свинца и висмута, рассмотрена в [124]. Концентрационные зависимости акустооптических свойств системы $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ использованы для определения оптимального состава стекол, содержащих высокополяризующие катионы.

Активные среды — это вещества, в которых распределение частиц (атомов, молекул, ионов) по энергетическим состояниям не является равновесным и хотя бы для одной пары уровней энергии осуществляется инверсия населенностей. Это необходимый элемент большинства устройств квантовой электроники.

Обзор оптически активных и электромагнитных висмутсодержащих материалов представлен в [125].

Оптические, термооптические, электронно-оптические и фотоэлектрические свойства германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ изучены в [126]. Германат висмута $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ известен как фоторефрактивный материал с огромным потенциалом использования в оптоэлектронной технике. Кристаллы выращивают методом зонной плавки. До сих пор, по данным авторов [126], оксидные материалы выращивали методом зонной плавки в условиях микрогравитации. Применение бесконтейнерной техники в отсутствие гравитационных сил позволит получать крупные однородные кристаллы, обладающие уникальными оптическими свойствами [127]. Германат висмута со структурой силленита обладает уникальными акустооптическими свойствами, что обеспечило его широкое практическое применение [128].

Результаты исследования кристаллов $\text{A}_x\text{M}_y\text{X}_z$ (где А — органический катион, $\text{M} = \text{Sb(III)}$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) представлены в обзоре [129], содержащем 212 ссылок. Изменение структуры полианионов рассмотрено в зависимости от стехиометрии, разме-

ра и симметрии органического катиона и способности к образованию водородной связи. Фазовые превращения типа порядок—беспорядок рассматриваются в связи с динамикой катионов. Многие из этих кристаллов обнаруживают полезные свойства (ферроэлектрические, ферриэлектрические, ферроэластические, нелинейные оптические), что делает их весьма привлекательными материалами для практического использования.

Оптический материал состава $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и его характеристики описаны в [130]. Синтез нового оптического материала BiMg_2VO_6 , его кристаллическая структура и оптические характеристики представлены в [131]. Оптические и магнитооптические свойства монокристаллов $(\text{HoYbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и их применение в качестве широкополосных и температурно стабилизированных оптических изоляторов рассмотрены в [132].

Оптические характеристики, спектры поглощения и отражения, а также зонная структура монокристаллов TeBiS_2 описаны в [133].

Оптические свойства тонких пленок, полученных импульсным лазерным осаждением, приведены в [134]. Пленки изготовлены при комнатной температуре на кремниевых подложках. Зерна имели размер в несколько микрометров. Показатель преломления не зависел от толщины пленок, что обеспечивало постоянство их оптических свойств. Пленки обладали повышенной устойчивостью к окислению, вероятно, вследствие благоприятной микроструктуры.

Образование тройного соединения Cu_3BiS_3 в ходе отжига химически осажденных пленок CuS (0,3 мм) на пленках Bi_2S_3 (0,1 мм) на стеклянных подложках описано в [135]. Пленки обнаруживают высокое оптическое поглощение в видимой области спектра и p -тип проводимости. Авторы [135] указывают на потенциальные возможности применения этих пленок в качестве оптических покрытий для измерения уровня солнечной энергии и в качестве поглотителя p -типа в структурах солнечных элементов.

Тонкие пленки AgBiS_2 приготовлены [136] термическим испарением в вакууме. Пленки были аморфными, их кристаллизация происходила в процессе отжига при 373 К. Степень кристалличности при повышении температуры до 473 К возрастала. При 525 К возникала двухфазная система, в которой преобладала фаза AgBiS_2 . Анализ спектров оптического поглощения указывал на существование трех механизмов оптического поглощения с различными значениями оптической ширины запрещенной зоны, которые уменьшались при увеличении температуры отжига.

Оптические свойства тонких аморфных пленок состава $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Bi}_x$ в области спектра 450—1400 нм изучены в [137]. Оптическая ширина запрещенной зоны уменьшалась с увеличением содержания висмута в системе $\alpha\text{-Ga}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Bi}_x$. Величина показателя преломления уменьшалась, а коэффициенты поглощения увеличивались с ростом энергии фотона. Приводятся сведения о темновой проводимости пленок в

интервале температур 287—318 К и уменьшении энергии активации темновой проводимости с ростом содержания металлической примеси.

5.3. Сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрические материалы

Сегнетоэлектрики (или ферроэлектрики, в англоязычной литературе, далее эти термины будут использоваться как равнозначные) — это кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий. Сегнетоэлектрические свойства были впервые обнаружены у кристаллов сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1920 г., а затем у дигидрофосфата калия KH_2PO_4 . Сейчас известно несколько сотен сегнетоэлектриков.

Обычно сегнетоэлектрики не являются однородно поляризованными, а состоят из доменов — областей с различными направлениями поляризации. В результате суммарный электрический дипольный момент образца практически отсутствует. Зависимость поляризации от напряженности электрического поля нелинейна и имеет вид петли гистерезиса. В реальных кристаллах доменные границы обычно закреплены на дефектах, и необходимы сильные электрические поля для их перемещения по образцу. В сильном поле образец становится однодоменным и после выключения поля в течение длительного времени остается поляризованным. Резкое изменение поляризации образца под действием электрического поля за счет смещения доменных границ обуславливает большую величину диэлектрической проницаемости многодоменного образца.

При нагревании сегнетоэлектрика спонтанная поляризация, как правило, исчезает при определенной температуре T_c , называемой точкой Кюри. В этой точке происходит фазовый переход сегнетоэлектрика из полярного состояния (полярной фазы) в неполярную (параэлектрическую) фазу. В разных сегнетоэлектриках T_c сильно различается.

Сегнетоэлектрические материалы (монокристаллы, керамика, пленки) широко применяются в качестве материалов с большими значениями диэлектрической проницаемости (конденсаторы). Резкое изменение проводимости вблизи фазового перехода в некоторых сегнетоэлектриках используется для контроля и изменения температуры. Зависимость показателя преломления от напряженности электрического поля обуславливает использование сегнетоэлектриков в качестве электрооптических материалов.

Среди широко применяемых сегнетоэлектриков, кроме названных, титанат бария BaTiO_3 , ниобат лития LiNbO_3 , молибдат гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, а самый известный из висмутовых — титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Пьезоэлектрики — это кристаллические вещества, в которых при сжатии или растяжении в определенных направлениях возникает электрическая поляризация даже в отсутствие электрического поля (прямой пьезоэффект). Следствием прямого пьезоэффекта является обратный пьезоэффект — появление механической деформации под действием электрического поля. Связь между механическими и электрическими параметрами (деформацией и электрическим полем) носит в обоих случаях линейный характер. В результате пьезоэлектрики могут принадлежать лишь к 20 точечным группам симметрии (из 32): 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$, 222 , 4 , 422 , $42m$, 6 , 622 , $6m2$, 32 , $23m$, 3 . Вещества с хорошо выраженными пьезоэлектрическими свойствами относят к числу пьезоэлектрических материалов. Среди них как монокристаллы, так и поликристаллические твердые растворы, подвергнутые предварительно поляризации в электрическом поле (пьезокерамика). Первое исследование было выполнено на кристаллах кварца. В дальнейшем пьезоэлектрические свойства были обнаружены более чем у 1500 веществ.

Пироэлектрики — это кристаллические диэлектрики, обладающие спонтанной поляризацией, т.е. поляризацией в отсутствие электрического поля и др. внешних воздействий. Кристаллы первых 10 из перечисленных для пьезоэлектриков классов относятся к пироэлектрикам, т.е. в них возникает поляризация при отсутствии внешних воздействий. Обычно наблюдается не сама спонтанная поляризация, а ее изменение при быстром изменении температуры (пироэлектрический эффект). Типичный пироэлектрик — турмалин. В нем при изменении температуры на 1°C возникает электрическое поле ~ 400 В/см. Все пироэлектрики являются пьезоэлектриками, но не наоборот. Некоторые пироэлектрики обладают сегнетоэлектрическими свойствами [95].

Пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами обладают различные виды диэлектриков. Среди многих видов пьезоэлектрических материалов, таких как монокристаллы, керамика, тонкие пленки и композиты, именно пьезоэлектрическая керамика наиболее широко используется в области электроники. Пироэлектрические материалы среди различных ферроэлектриков применяются в различного типа инфракрасных детекторах.

Пьезоэлектрические и пироэлектрические керамики применяют в электрических полях с высокой напряженностью. Большинство керамик подобных типов, наиболее широко используемых, представляют собой состав $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ или основанные на нем многокомпонентные системы, такие как $\text{Pb}(\text{BiB})_2\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$. Недавно была синтезирована висмутсодержащая керамика со структурой перовскита, с малым содержанием свинца либо с его полным отсутствием состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. Наличие структуры перовскита считают весьма важным для проявления пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств подобных керамик. Это дает им существенные преимущества в сравнении с другими ферроэлектрическими оксидами, такими как вольфрамовые бронзы, структуры пироклора или сложные висмутовые структуры. Недавний обзор по пьезоэлектрическим и пироэлектрическим керамикам представлен в [138].

Среди висмутовых материалов именно сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрические материалы, вслед за высокотемпературными сверхпроводниками, привлекли наибольшее внимание исследователей в минувшее десятилетие. Далее приводятся сведения из этой области, которые явились результатом тщательного анализа опубликованных за указанное время работ. Эти сведения скорее носят ознакомительный характер, и всякий раз можно обратиться к оригинальному источнику для получения более детальной информации.

Вначале обратимся к литературе по сегнетоэлектрикам (ферроэлектрикам).

Сегнетоэлектрические висмутосодержащие соединения со смешанной слоистой перовскитоподобной структурой изучены в [139].

Систематике большой группы слоистых висмутовых соединений со структурой АуриVILLEYуса посвящен обзор [140], содержащий 30 ссылок. Рассмотрены данные о параметрах структуры, температурах Кюри и т.п. в их связи с составом фаз, размером ионов и т.д. Разупорядочение структур, коэрцитивная сила, усталостные характеристики анализируются для значений температур Кюри менее 1000 К. Висмутовые слоистые ферроэлектрические материалы представлены в тройной фазовой диаграмме вместе с купратными сверхпроводниками.

Ферроэлектрические материалы состава $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})_2\text{O}_9$, известные как Y-1 материалы, рассмотрены в обзоре [141], содержащем 18 ссылок. Обзор посвящен применению этих материалов в технологии ферроэлектрических запоминающих устройств.

Bi-содержащим ферроэлектрикам посвящен обзор [142], в котором 38 ссылок. В нем рассмотрены некоторые аспекты кристаллохимии Bi-содержащих слоистых ферроэлектриков типа $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$, условия существования соединений, поведение соединений серии $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3} + n\text{ABO}_3$, два пути образования твердых растворов, особенности ферроэлектрического состояния, влияние различных факторов на температуру Кюри, наличие низкотемпературного фазового перехода и некоторые другие проблемы.

Монокристаллы титаната висмута состава $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ исследованы в работе [143]. При изучении сегнетоэлектрических свойств определяли дисперсию показателя преломления и электрооптического коэффициента. В том же сборнике представлены и другие результаты, в том числе исследование гидроксильных групп в кристаллах германата, титаната и силиката висмута со структурами силленита и эвлитина; получение и изучение структурных, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, электрические константы в легированных монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$; поиск новых типов сегнетоэлектриков и обнаружение нового семейства сегнетоэлектриков: оксогалогенидов висмута — теллура; исследование поведения примесей фосфора, ванадия и железа в монокристаллах титаната висмута; физико-химические основы синтеза мелкодисперсных алюминатов висмута и РЗЭ; влияние тепловых полей на рост монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ по Чох-

ральскому из холодного контейнера; расчет электронной структуры силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$; синтез и особенности термического распада метастабильных сегнетоэлектриков — германата и силиката висмута; интервалы устойчивости $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_5\text{--BaO}$; технология получения керамики на основе слоистого титаната висмута; физико-химические основы получения тройных фаз в системах Ti--Sb(Bi) — халькоген.

Ферроэлектрические, ферриэлектрические, ферроэластические и нелинейно-оптические свойства проявляют многие висмуторганические кристаллы общего состава $\text{A}_x\text{M}_y\text{X}_z$, где А — органический катион, $\text{M} = \text{Sb(111)}, \text{Bi(111)}$ и $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$. Вариации полианионных структур связаны со стехиометрией, размером и симметрией органического катиона и его способностью образовывать водородные связи. С ним же связана возможность образования структур типа порядок—беспорядок. Подробный обзор таких систем представлен в [144].

Приготовление и спекание субмикронного порошка $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ рассмотрены в [145, 146]. Образцы с различной морфологией готовили оксалатным соосаждением и смешением порошков оксидов. Здесь же исследовано развитие процесса спекания на микроструктурном уровне, а также приведены сведения о диэлектрических и электрических свойствах керамики.

Синтез нового ферроэлектрического соединения тригидротетрафторооктахлоровисмутата (III) калия предложен авторами [147]. Синтез слоистых соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ осуществлен механохимическим методом [148], здесь же представлен возможный механизм этого процесса. В системе $\text{K}_2\text{O--Bi}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ изучены фазы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы [149].

Золь—гель-способ синтеза слоистого перовскитоподобного ферроэлектрического материала $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ с использованием ацетатных систем предложен в [150]. Карбоксилат висмута растворяли в пиридине с образованием первого раствора, смешивали в уксусной кислоте карбоксилат стронция и алкоксид тантала с образованием бинарного второго раствора, смешивали первый и второй растворы с образованием раствора прекурсора, выпаривали первый и второй растворители с образованием твердого прекурсора, а затем осуществляли спекание прекурсора в присутствии O_2 . Процесс может быть использован и для получения тонких пленок этого материала при низких температурах. Электрические измерения подтвердили наличие ферроэлектрических свойств у синтезированных пленок.

Ряд работ посвящен исследованию бинарных, тройных и более сложных систем, которые могут рассматриваться как компоненты либо аналоги систем, в которых ферроэлектрические свойства проявляются отчетливо. Рассмотрим несколько примеров подобных систем.

Сложная оксидная фаза системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ в работе [151] получена алкоксометодом. Равновесие в двухкомпонентной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ стало предметом исследований авторов [152]. Несколько плавящихся при низкой температуре соединений

были идентифицированы в системах: $6\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{PbO}$, $4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}5\text{PbO}$, $4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}6\text{PbO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}3\text{PbO}$. Рассмотрено образование фаз и термическая устойчивость этих соединений. В неизотермических условиях во всех смесях, независимо от соотношения $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PbO}$, преимущественно образуется соединение $6\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$, следом за соединением $4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}5\text{PbO}$. Образование соединения $4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}6\text{PbO}$ не подтверждено, тогда как образование соединения $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}3\text{PbO}$ происходит сложным путем, который включает промежуточную стадию появления твердого раствора с неустойчивой структурой. В изотермических условиях в том же самом интервале температур тенденция к образованию стехиометрических соединений возрастает. Все эти соединения образуются, разлагаются и плавятся в интервале температур 530—780 °C.

Твердые растворы со структурой флюорита на основе Bi_2O_3 получены методом механического сплавления смесей $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0,20}$ [153]. Если для первой из этих смесей наблюдается аморфизация, то во второй системе непосредственно образуется флюоритная структура при обработке в шаровой мельнице в течение 120 ч. Аморфная фаза превращается во флюоритную структуру при нагревании до 500 °C и отжиге в течение 10 мин.

Физико-химическое исследование равновесий в трехкомпонентной системе из оксидов висмута (III), цинка (II) и вольфрама (VI) выполнено в [154]. Поликристаллические слитки и монокристаллы соединений $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_{12}\text{P}_2\text{O}_{23}$ были приготовлены медленным охлаждением расплавов и с помощью твердофазных реакций. Тип симметрии и возможные пространственные группы идентифицированы методом рентгеновской дифракции [155]. Кристаллическая структура сложного оксида состава $\text{BaPb}_{0,65}\text{Sb}_{0,3}\text{Bi}_{0,05}\text{O}_3$ приведена в [156].

Влияние комплексных оксидных добавок на спекание керамики состава $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, содержащей MnO_2 , рассмотрено в [157]. Анализ микроструктуры и состава подтвердил существование протяженных участков аморфных фаз на границах зерен, состоящих из оксидов свинца, меди и, возможно, железа. Эти результаты и измерения сжимаемости подтверждают, что понижение температуры спекания объясняется повышением уплотняемости через посредство аморфной фазы.

Влияние добавки KCl на микроструктурные, структурные и диэлектрические свойства ванадата висмута $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ изучено в [158]. Размер зерен керамики увеличился с ростом содержания KCl как результат накопления жидкофазного KCl на границах зерен. Относительная диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери уменьшались более чем наполовину от первоначальной величины при добавлении KCl. Электрическое сопротивление границ зерен в висмутванадатной керамике при добавлении KCl увеличивается более чем на два порядка. В тех же образцах обнаруживаются ферроэлектрические домены. Структура ванадата висмута Bi_2VO_5 представлена в [159].

Влияние доменной структуры на электрохимические свойства ферроэлектрической керамики Pb--Zr--Ti--O и $\text{M}_x(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{TiO}_3$ (где $\text{M} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}$) изучено в ра-

боте [160]. Показано, что пьезоэлектрический модуль отражает движение доменных стенок.

Новые висмутовые ферроэлектрические материалы со сложной структурой описаны в [161]. Это соединения состава $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BIN) и $\text{Bi}_5\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ (BTA), где $\text{A} = \text{Bi}^{5+}$, $\text{B} = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} , с общей формулой смешанного оксида висмута со сложной структурой (MBLSO), $\text{Bi}_4\text{A}_{2k-1}\text{B}_{2k+1}\text{O}_{6k+9}$ ($k = 1, 2, 3, 4$), полученного обычной техникой горячего прессования и опекания керамики. Параметры решетки: $a = 5,464$, $b = 5,340$ и $c = 21,01 \text{ \AA}$ для BIN и $a = 5,434$, $b = 5,394$ и $c = 20,82 \text{ \AA}$ для BTA. Петля гистерезиса в координатах D—E для BIN, подвергнутого горячему прессованию при 150°C , указывает, что BIN является новым ферроэлектриком. В температурной зависимости диэлектрической постоянной BTA обнаруживается пик при $\sim 550^\circ\text{C}$.

Твердофазные исследования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—TeO}_2\text{—WO}_3$ позволили установить область существования стехиометрического соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{W}_3\text{O}_{16}$. Тип и параметры кристаллической структуры подробно охарактеризованы. Установлено соответствие структуры этого соединения структуре флюорита, характерной для $\text{Bi}_7\text{O}_5\text{F}_{11}$ [162].

В новых ромбоэдрических фазах состава $5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$ в качестве материалов электронной техники изучены фазовые переходы и полиморфные превращения [163].

Свойства диэлектрической керамики $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{—PbTiO}_3$ изучены методами рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрических измерений. Определены области существования ромбоэдрического ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) и тетрагонального (PbTiO_3) твердых растворов, а также эволюция параметров решетки в зависимости от состава и температуры. Керамические материалы были приготовлены спеканием при $1090\text{—}1220^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч порошков, полученных посредством твердофазных реакций при $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ в течение 20 ч соответствующих оксидов и карбонатов. Диэлектрическая проницаемость образцов измерена в широком диапазоне частот при температурах $20\text{—}900^\circ\text{C}$. Все образцы обнаруживали ферроэлектрические свойства при комнатной температуре и переход ферроэлектрических свойств в параэлектрические в связи с фазовым превращением, в зависимости от состава керамики [164].

Исследование системы $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{—K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ выполнено в работе [165] также с использованием рентгеновской дифракции и диэлектрических измерений. Были установлены области существования ромбоэдрической и орторомбической фаз твердого раствора, а также эволюция параметров решетки как функция состава и температуры. Измерение диэлектрической проницаемости в широкой области температур при $20\text{—}800^\circ\text{C}$ показало, что все материалы были ферроэлектрическими при комнатной температуре и обнаруживают фазовый переход 2-го рода из ферроэлектрического в параэлектрическое состояние. Некоторые необычные соединения обнаруживали наилучшие пьезоэлектрические характеристики для этого типа керамических материалов.

Рентгеновские, диэлектрические и термические исследования в интервале температур 300—900 К керамики состава $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ предприняты в [166]. Выяснилось, что в ванадате висмута имеют место два фазовых превращения при 730 и 835 К. При температуре 780 К одновременно происходят ферроэлектрические и кристаллографические превращения, в то время как при 835 К меняется лишь структура. Аномалии диэлектрической постоянной и тепловыделения наблюдаются при обеих температурах. Тепловые эффекты и изменения энтропии при 730 К выше, чем при 835 К. Ферроэлектрическая керамика состава Bi_2VO_5 изучена в [167] главным образом в отношении частотной зависимости диэлектрических свойств.

Структурные и диэлектрические характеристики ферроэлектрической керамики $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в [168] определены в сравнении с родственной керамикой $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Представлены данные по импедансу, энергии активации, объемной диэлектрической постоянной и ферроэлектрической температуре Кюри. При замещении в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ висмута самарием ферроэлектрическая температура Кюри снижается на 100 °С.

Диэлектрические и ферроэлектрические свойства смешанных кристаллов $(\text{MeNH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}(1-x)\text{Br}_{11x}$ ($0 < x < 1$) изучены в [169]. Показано, что замещение Br на атомы Cl снижает величину температуры Кюри, но не влияет на температурное поведение спонтанной поляризации.

Импедансные спектроскопические исследования соединений $\text{SrBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$ подтвердили наличие у него диэлектрических, ферроэлектрических и ферромагнитных свойств [170]. Образцы готовили методом двойного спекания. Параметры кристаллической решетки следующие: $a = 5,417$, $b = 5,450$, $c = 48,117$ Å. Импедансные и диэлектрические измерения выполнены в интервале температур от комнатной до 60 °С. Проводимость измерена в зависимости от температуры и частоты. Комплексные импедансные диаграммы близки к полукруговым в высокотемпературной и высокочастотной областях. Импедансные данные ниже 500 °С определяются релаксацией дебаевского типа. Температура Кюри составляет 580 °С. При комнатной температуре образцы проявляют слабые ферромагнитные свойства.

Температурно-частотные зависимости диэлектрических характеристик керамики состава $\text{Ba}_2\text{BiTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ с тетрагональной структурой изучены в [171]. В интервале температур 80—420 К обнаружено существование высокочастотной релаксации. В дополнение к этому низкочастотная дисперсия позволяет отнести этот материал к ферроэлектрикам.

В [172] измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического эффекта в керамике $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ под приложенным аксиальным давлением. В условиях давления расширяется область существования ферроэлектрической фазы в направлении более высоких температур и увеличивается остаточная поляризация.

Четверные оксиды со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы изучены в [173]. Здесь представлены системы щелочно-земельные металлы—висмут (иттрий,

лантан) — переходные металлы, их синтез, теоретический анализ возможностей их образования.

Результаты исследования кристаллов $A_xM_yX_z$ (где A — органический катион, $M = \text{Sb(III)}, \text{Bi(III)}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) представлены в обзоре [174], содержащем 212 ссылок. Изменение структуры полианионов рассмотрено в зависимости от стехиометрии, размера и симметрии органического катиона и способности к образованию водородной связи. Фазовые превращения типа порядок — беспорядок рассматриваются в связи с динамикой катионов. Многие из этих кристаллов обнаруживают интересные свойства (ферроэлектрические, ферриэлектрические, нелинейные оптические), что делает их весьма привлекательными материалами для практического использования.

Проблема сосуществования слабого ферромагнетизма с пространственно-модулированной спиновой структурой в висмутовых ферритах обсуждается в [175], а изучение физических свойств монокристалла BiSbO_4 привело авторов [176] к выводу о проявлении антиферроэлектрических свойств с фазовым переходом в точке Кюри при $570 \pm 10^\circ\text{C}$.

Значительное внимание исследователей привлекает разработка тонких висмутсодержащих пленок с ферроэлектрическими свойствами. Критический сравнительный обзор последних научных и технологических достижений и взаимосвязей состав — структура — свойство в тонких пленках $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{O}_9$ [177] содержит 31 ссылку. Материалы сравниваются с точки зрения стратегии развития производства ферроэлектрических емкостей. Новые результаты о ферроэлектрическом материале на основе тонких пленок стронций — висмут танталата представлены в обзоре [178], содержащем 7 ссылок. Приведены данные по электронной микроскопии, рассеянию тяжелых ионов, сверхвысокочастотном гистерезисе для $\text{SrBi}_2\text{NbTaO}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и родственных титанатов.

Тонкие пленки титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были приготовлены из ацетатпроизводных растворов [179]. Пленки наносили на диэлектрические, полупроводниковые и проводящие подложки. По данным рентгеновской дифракции, кристаллизация пленок начиналась при 500°C и ниже, при 700°C получались монофазные пленки. Кристаллографическая ориентация пленок зависела от трех факторов: типа подложки, числа наносимых слоев, условий термообработки. Преимущественно ориентированные в направлении c пленки получались на подложке из серебряной фольги, в направлении a — на кремниевой и платиновой подложках. Пленки были плотными, гладкими, не имели трещин, размер зерен составлял от 20 до 400 нм. Показатель преломления пленок был тем же, что и для монокристаллов.

Тонкие (0,4 мм) свободные от трещин ферроэлектрические пленки состава $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ были приготовлены из Sr — Ta -этоксидов и Bi -2-этилгексаноата в виде стехиометрических и в избытке 10 мол. % висмута растворов [180]. Стехиометрические пленки имели значительную величину спонтанной поляризации. Обогащенные висмутом пленки имели кристалличность, более мелкие зерна и меньшую поляриза-

цию. Ферроэлектрические свойства появились после отжига при высокой температуре или при длительном времени. Некристаллические состояния различны в пленках, полученных золь—гель-методом и осаждением из газовой фазы. Висмутосодержащие ферроэлектрические тонкие пленки предложено осаждать из растворов, содержащих метоксипропанол, а также алкоксиды Sr, Bi, Ta, Nb, Ti. Пленки обнаруживают высокую адгезию к Pt [181].

Современный способ получения гетероструктуры ферроэлектрик—полупроводник продемонстрирован в [182]. Тонкие ферроэлектрические пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были нанесены на три кремниевые подложки химическим осаждением из растворов. Пленки наносили на подслой Pt/TiO₂/SiO₂/Si из смеси висмут-титаналкооксидов. Кристаллизация $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ осуществлялась при температуре 480 °С. Изучены морфология и электрические свойства пленок. Петли гистерезиса в координатах поляризация—напряженность электрического поля свидетельствуют о ферроэлектрическом характере этих пленок. Поликристаллические тонкие пленки $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ в [183] получены модифицированным методом осаждения из растворов металлоорганических соединений при комнатной температуре. Отжиг при температуре 650 °С приводил к появлению фазы со структурой перовскита. Отжиг при 750 °С значительно улучшал структурные, диэлектрические и ферроэлектрические характеристики.

Влияние избытка висмута на ферроэлектрические свойства тонких пленок $\text{S}_2\text{Bi}_2 \times \text{Ta}_2\text{O}_9$ перовскитоподобной структуры при содержании висмута от 0 до 100 % рассмотрено в [184]. Показано, что ограниченные твердые растворы образуются при избытке висмута менее 50 %. Образование твердых растворов увеличивает размер зерен и плоскостную ориентацию пленок, вследствие чего существенно улучшаются ферроэлектрические свойства пленок. С другой стороны, когда избыток висмута превышает 50 %, Bi_2O_3 выделяется в самостоятельную фазу, что приводит к повышению тока и ухудшает ферроэлектрические гистерезисные кривые. Оптимальным в отношении размера зерен, кристаллографической ориентации, монофазности состава, величины тока и максимума остаточной поляризации является диапазон избытка висмута 30—50 %.

Приготовление тонких ферроэлектрических пленок состава $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{SrBi}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ методом LMCD (liquid-misted chemical deposition) под высоким вакуумом и УФ-облучением описано в [185]. Эти пленки имели на 15—20 % более высокую остаточную поляризацию в сравнении с образцами, полученными традиционным методом с использованием тех же жидких предшественников, тогда как коэрцитивная сила и максимальный ток утечки были сравнимы.

Корреляция между составом, микроструктурой и ферроэлектрическими свойствами тонких пленок состава $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ рассмотрена в [186]. Пленки получали осаждением из растворов и отжигали при различных температурах. Петли гистерезиса имели отчетливо выраженную форму, и ток утечки уменьшался с увеличением температуры, исключая температуру 750 °С. Присутствие значительных количеств металлического висмута на поверхности пленки вследствие его диффузии из внутренних

областей исключалось данными количественного анализа методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Ориентация тонких ферроэлектрических пленок состава $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{2,3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ со слоистой структурой в [187] контролировалась в процессе жидкофазного химического осаждения и сопоставлялась с характеристиками пленок. Кристаллическая ориентация ферроэлектрических пленок не влияет на морфологию поверхности, ток утечки, усталостные характеристики, но влияет на форму петли гистерезиса (поляризации), и ориентированные пленки обнаруживают спонтанную поляризацию. Отклонение от стехиометрии приводит к росту поляризации вдоль оси c . Поэтому учет ориентации пленок рассматривается в качестве важного фактора в практическом отношении.

Тонкие пленки из тройных оксидов состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$ были приготовлены по золь—гель-технологии на стеклянных пластинах или кремниевых подложках. Пленки с молярным содержанием Fe_2O_3 на уровне 70 % обнаруживают одновременно ферромагнитные и ферроэлектрические свойства при температурах выше комнатной и остаются в аморфном состоянии даже после отжига при 700 К на воздухе [188]. Тонкие пленки BiFeO_3 в [189] получены золь—гель-методом на платинированной поверхности кремния, и их электрические и магнитные свойства изучены. После отжига при температуре 400 °С и выше пленки имели структуру перовскита и пониженную величину сопротивления. Поляризационные характеристики определены из анализа явления гистерезиса.

Монофазный порошок и тонкие пленки современного ферроэлектрического материала $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ приготовлены [190] с использованием органических форм предшественников в виде ксерогелей. Последние нагревали при температуре около 650 °С и получали порошки с размером зерен около 0,1 мкм, а при 600 °С формировали тонкие пленки толщиной около 2 мкм. Электронная структура $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ тонких пленок, представляющих интерес в качестве ферроэлектрического материала, изучена в [191]. Авторы пришли к выводу, что значительные различия в электронной структуре объемных и околоповерхностных областей отсутствуют, а ширина запрещенной зоны тонких пленок этого материала меньше, чем ранее предполагалось. Электрические характеристики емкостных структур металл—ферроэлектрик—изолятор—полупроводник при использовании Pt в качестве электрода, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ в качестве ферроэлектрической пленки, ZrO_2 в качестве буферного слоя и p -типа Si в качестве подложки исследованы в [192]. Ферроэлектрическую пленку наносили золь—гель-методом, а ZrO_2 — электронно-лучевым испарением, затем их отжигали в отсутствие кислорода при 800 °С в течение часа. Измерения зависимости емкости от напряжения обнаружили гистерезис с направлением, соответствующим ферроэлектрической поляризации. Гистерезис зависел от толщины пленки ZrO_2 и направления приложенного напряжения. Электрические характеристики находят объяснение в рамках модели поляризации ферроэлектрических пленок. Тонкие ферроэлектрические пленки состава

$\text{SrBi}_{2-x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ были приготовлены в [193] на платинированных кремниевых подложках с помощью разложения металлоорганических соединений. Изучено поведение пленок при изменении температуры отжига и содержания висмута. Кристаллическая фаза со слоистой структурой перовскита образуется при выдерживании пленки на воздухе при 800 К в течение 5 мин. Преимущественная ориентация пленок вдоль оси c наблюдалось при $x = 1,2$. При увеличении содержания висмута зерна приобретали вытянутую форму. Тонкопленочные слоистые висмутовые ферроэлектрические материалы, такие как $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и их твердые растворы, полученные с помощью разложения металлоорганических соединений, рассмотрены в [194]. Было обнаружено, что $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ является наиболее подходящим кандидатом на создание ферроэлектрических приборов, и приведены его основные диэлектрические и ферроэлектрические характеристики.

Образование соединений со слоистой структурой Ауривиллиуса из сложных ферроэлектрических оксидов висмута исследовано дифракционными методами в [195]. В системах титанат висмута—титанат свинца исследованы также электрические свойства. Пленки получали разложением металлоорганических соединений с образованием слоистых структур состава $x\text{PbTiO}_3/y\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Наилучшими ферроэлектрическими свойствами обладали системы с $y > 1$.

Высокоориентированные вдоль оси c тонкие пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ получены в работе [196] на поверхности кремния методом магнетронного распыления. Диэлектрическая постоянная пленок зависела от их толщины. Исследование поляризационных характеристик привело авторов [196] к выводу о наличии межфазного слоя из оксида кремния, который образуется до или во время осаждения пленок.

Возможности осаждения висмутсодержащих ферроэлектрических пленок из низкотемпературной плазмы также продемонстрированы в ряде работ. Разработаны и устройства для осуществления такого процесса. Так, ферроэлектрические висмутовые слоистые тонкие пленки состава $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ приготовлены на $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ -подложке плазмохимическим осаждением из газовой металлоорганической фазы [197]. Пленки кристаллизовались при температуре 500—600 °С. Диэлектрическая постоянная и фактор диссипации составляли, соответственно, 320 и 0,04 при приложенной частоте 1 МГц. Остаточная поляризация и коэрцитивная сила для пленок $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{2,1}\text{Ta}_{2,0}\text{O}_9$ толщиной 200 нм, осажденных при температуре 550 °С, составляли соответственно 15 мК/см² и 50 кВ/см при приложенном напряжении 3 В.

Тонкие пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на $\text{Si}(100)$ -подложке были приготовлены химическим осаждением из газовой фазы (МО CVD) при 400—750 °С в [198]. Здесь же приведены сведения о кристаллизации аморфных пленок и их вольт-амперных характеристиках. Ферроэлектрический материал, полученный из алкоксидов, содержащих щелочно-земельные металлы, а также Ta или Nb при соотношении 1 : 2 соответственно в виде пленок, химически осажденных из газовой фазы, представляет интерес при создании запоминающих устройств [199].

Тонкие пленки со слоистой структурой состава $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ выращивали на Pt/Ti/Si/SiO_2 -подложках при лазерном облучении [200]. Пленки осаждали при температуре 500—750 °С. Изучали их фазовые превращения, морфологию, состав поверхности и ферроэлектрические свойства. Хотя образование кристаллической фазы происходило при температурах ниже 500 °С, отчетливо выраженные петли гистерезиса наблюдали лишь в пленках, полученных при температурах 700 °С и выше. Изменение ферроэлектрических свойств в интервале температур 650—700 °С авторы [200] связывают с изменениями в ориентации и размере зерен. От высокоориентированной при 650 °С пленка принимала вид беспорядочно поликристаллической при 700 °С, тогда как размер зерен в пленке увеличивался от 80 нм при 650 °С до 160 нм при 700 °С. Для получения пленок высокого качества при более низких температурах требуется выяснение связи параметров процесса их выращивания и структуры. Успешное нанесение высокоориентированных относительно оси с тонких ферроэлектрических пленок $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ непосредственно на *p*-типа подложку $\text{Si}(100)$ также методом импульсного лазерного осаждения осуществлено в [201]. Пленки обнаруживают хорошие структурные, диэлектрические и межфазные характеристики. Измерения емкости и напряжения на образцах свидетельствуют также о хороших ферроэлектрических характеристиках этих пленок.

Тонкие пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на Si и Pt подложках получены [202] одно- и трехстадийным методом лазерным осаждением при сравнительно низкой температуре 400—500 °С с последующим отжигом. Преимущественно ориентированные пленки получались при 400 и отжиге при 550 °С. Во всех случаях наблюдались диэлектрические петли гистерезиса. Приведены величины поляризации и другие электрические характеристики [202]. Пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и гетероструктуры $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{CeO}_2$ были выращены методом импульсного лазерного осаждения на подложках $\text{MgO}(001)$. Методом рентгеновской дифракции изучены структурные характеристики пленок. Гетероструктуры более пригодны для изготовления оптических устройств, поскольку позволяют в большей мере уменьшать их размеры. Контроль температуры осаждения слоя CeO_2 позволяет получать эпитаксиальные гетероструктуры. На основе эпитаксиальной гетероструктуры $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{CeO}_2/\text{MgO}$ с использованием фотолитографии созданы волновые устройства [203].

Далее приводятся сведения о работах по созданию пьезо- и пирозлектрических висмутосодержащих материалов.

Висмутосодержащие слоистые материалы со структурой Ауривиллиуса состава $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с добавкой 5 мол. % WO_3 были приготовлены из смеси оксидов [204]. Изучена морфология порошков после прокаливания, и обнаружено ее существенное различие для разных составов. Добавка WO_3 не влияла на микроструктуру и диэлектрические свойства. Напротив, электропроводность в присутствии катиона W^{6+} понижалась на два порядка. Приводятся высокие пьезоэлектрические характеристики этих материалов.

Перспективный пьезоэлектрический материал в виде нового соединения $\text{Tl}_7\text{Bi}_3\text{J}_{16}$ синтезирован в [205]. В системе TlJ—AsJ_3 не было обнаружено тройных галогенов. Фазовая диаграмма обнаруживает присутствие двух устойчивых соединений $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{J}_9$ и $\text{Tl}_7\text{Bi}_3\text{J}_{16}$. Двойникование препятствовало получению полной структурной картины. Исследование монокристалла $\text{Tl}_7\text{Bi}_3\text{J}_{16}$ чувствительными пьезоэлектрическими и электрооптическими измерениями показало отсутствие центра симметрии. Электронные свойства этого соединения подобны свойствам BiJ_3 . Выполнен предварительный анализ зонной структуры.

Приготовление толстых пленок пьезокерамика—полимер и их применение в микромеханических устройствах рассмотрены в [206]. Использовали порошок титаната свинца, допированный ферритом висмута. Пленки использовали в системах контроля вибрации.

Пьезоэлектрические и диэлектрические свойства керамики $(\text{Pb}_{0,985}\text{Bi}_{0,01}) \times (\text{Ni}_{1/4}\text{Zn}_{1/12}\text{Nb}_{2/3})_x \cdot (\text{Zr}_5\text{T}_{1-x})_{1-x}\text{O}_3$ подробно изучены в [207], а диэлектрические, ферроэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов состава $\text{Bi}_{(1-x)/2}\text{Na}_{(1+x)/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ изучены [208] с точки зрения новой группы не содержащей свинца пьезоэлектрической керамики. Диэлектрические, пьезоэлектрические, механические свойства и структура сложной керамики со структурой перовскита состава $\text{Bi}(\text{Zn}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3\text{—PbTi}_3$ были измерены в интервале температур 283—900 К с целью оценки перспектив его применения в качестве электроакустического и ферроэлектрического материала. Авторы пришли к положительному заключению [209].

Корреляция состава пьезоэлектрической керамики со структурой перовскита, содержащей PbTiO_3 и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, с параметрами кристаллической решетки изучены в работе [210]. При изучении сегнетоэлектрических свойств определяли температуру Кюри и остаточную поляризацию. Пьезокерамику изготавливали мокрым смешиванием, сушкой, прокаливанием при 830—850 °С в течение 3—5 ч, мокрым помолом в шаровой мельнице (15 ч), полусухим прессованием, спеканием при 1130—1150 °С (2 ч). Микроструктура, влияние атмосферы и добавок на электропроводность титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ изучены в [211]. Увеличение размера зерен в недопированном титанате висмута, как и акцепторные добавки, замещающие висмут (Ca и Sr) или титан (Fe), увеличивали проводимость. Добавки доноров (Nb) уменьшали проводимость более чем на три порядка величины. В тех же образцах наблюдалось увеличение поляризации в электрическом поле. Наибольшая величина поляризации была достигнута в соединении $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,86}\text{Nb}_{0,14}\text{O}_{12}$. Процессы разупорядочения в титанате висмута со структурой силленита изучены методом термогравиметрии [212]. Показано, что в области парциальных давлений кислорода от 10 до 0,26 Па в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ наблюдаются отклонения от стехиометрии главным образом за счет дважды ионизованных кислородных вакансий. При более низких значениях давления кислорода преобладают дефекты в катионной подрешетке. Результаты экспериментов были использованы для

определения термодинамических и кинетических параметров дефектообразования в кислородной подрешетке.

Пьезоэлектрическую керамику, не содержащую свинца, состава $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0,94} \times \text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ предложено использовать в качестве подложки при изготовлении сенсоров [213]. Шесть новых Bi^{5+} -материалов: $\text{LiSr}_3\text{BiO}_6$, $\text{NaSr}_3\text{BiO}_6$, $\text{NaBa}_3\text{BiO}_6$, Li_6KBiO_6 , $\text{Li}_6\text{RbBiO}_6$ и $\text{Li}_2\text{Ba}_5\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ с пьезоэлектрическими свойствами, описаны в [214].

Оксобромиды висмута—теллура в качестве высокотемпературных пьезоэлектриков и способ их получения рассмотрены в [215]. Соединения $\text{Bi}_{2n}\text{Te}_n\text{O}_x\text{Br}_2$, где а) $x = 9$ и $n = 2$, или б) $x = 49$ и $n = 10$, получают реакцией стехиометрических количеств оксобромида висмута, диоксида теллура и оксида висмута под остаточным давлением 10^{-2} мм рт. ст. при 630—670 °С. Изучена температурная зависимость спонтанной поляризации и другие характеристики пьезоэлектриков. Новые высокотемпературные пьезоэлектрики во всей области существования несобственной сегнетоэлектрической фазы (20—800 °С) превосходят известный пьезоэлектрик — сегнетоэлектрик танталат лития.

В этом разделе, в отличие от висмутовых высокотемпературных сверхпроводников, мы не ограничились указанием только работ обзорного характера. Представленная здесь информация дает достаточно полную картину исследований висмутовых сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрических материалов в основном в минувшее десятилетие. Следует подчеркнуть повышенный интерес исследователей к этой области, и прежде всего — к разработке тонких ферроэлектрических пленок.

5.4. Твердые электролиты

Твердые электролиты — это вещества с ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью растворов электролитов или расплавленных солей. Переход из низкопроводящего ионного проводника в твердый электролит может быть связан с фазовым превращением, а в других случаях растянут на сотни градусов. Носителями тока в твердых электролитах могут быть как катионы, так и анионы. Твердые электролиты называют суперионными проводниками, суперионниками либо веществами с быстрой ионной проводимостью.

Все материалы, имеющие высокую ионную проводимость, обладают определенной разупорядоченностью по тому сорту ионов, который осуществляет проводимость. Среди них, во-первых, кристаллы с собственным разупорядочением. Примером может служить дифторид кальция CaF_2 . В его структуре размеры междоузлий сравнимы с размерами иона фтора, и его внедрение в междоузлие не требует слишком больших затрат энергии. Во-вторых, кристаллы с примесной разупорядоченностью. Примером может служить диоксид циркония, который существует в двух модификациях — моноклинной при температуре ниже 1100 °С и тетрагональной —

выше 1100 °С. При добавлении к нему оксида щелочно-земельного или редкоземельного металла (молярная доля 10—20 %) образуется стабильная кубическая модификация со свойствами твердого электролита. В-третьих, кристаллы со структурной разупорядоченностью. Примером может служить высокотемпературная (выше 196 °С) модификация α -AgI, в которой возникают своеобразные кристаллографические туннели; по ним довольно свободно, почти как в жидкости, перемещается вся совокупность катионов. Другой пример — материалы группы β -глинозема общей эмпирической формулы $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, где $n = 5,33\text{—}8,5$, с двухмерными и трехмерными каналами. В-четвертых, аморфные твердые электролиты — стекла, обладающие заметной ионной проводимостью благодаря наличию в их структуре специально введенных ионов с высокой подвижностью.

Твердые электролиты имеют разнообразные применения. Среди них создание электролитических твердотельных конденсаторов, обладающих исключительно большой удельной энергоемкостью и способностью длительное время сохранять заряд; создание реле времени, элементов памяти вычислительных машин, электрохромных устройств, газоанализаторов, датчиков механических напряжений, первичных источников электрической энергии [216].

Твердые кислородионпроводящие электролиты на основе твердых растворов диоксидов четырехвалентных металлов с оксидами металлов более низкой валентности, и прежде всего стабилизированный диоксид циркония, вначале привлекли наибольшее внимание [217]. Наличие в кристаллической решетке этих материалов относительно большого количества кислородных вакансий (условие электронейтральности кристаллов) обуславливает их значительную ионную проводимость при высоких температурах. Затем большой интерес вызвали растворы на основе оксида висмута [218]. Чистый оксид висмута признан малоперспективным твердым электролитом. Лишь δ -фаза оксида висмута характеризуется очень высокой кислородионной проводимостью ($230 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 1173 K), более чем на два порядка превышающей проводимость стабилизированного диоксида циркония. Однако этот уровень проводимости сохраняется лишь в узком интервале температур от 1003 K до температуры плавления 1097 K и не может быть сохранен при более низких температурах закаливанием образца. Кроме того, фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается большим объемным расширением, разрушающим образец. Температурные пределы его применимости удается расширить путем получения твердых растворов со многими оксидами металлов. Получены высокопроводящие фазы оксида висмута с добавками (мол. %): 20—40 SrO_2 , 12—16 WO_3 и др., которые стабильны в области температур ниже 1003 и выше 1097 K. Такие фазы характеризуются кислородионной проводимостью, превышающей более чем на порядок проводимость стабилизированного диоксида циркония при тех же температурах. Решетка образующегося легированного оксида висмута аналогична решетке чистого оксида висмута для его высокотемпературной δ -фазы с полной разупорядоченностью кислородных ионов.

При исследовании зависимости проводимости от состава установлено, что состав, дающий наибольшую кислородионную проводимость, соответствует наименьшему содержанию катиона-заместителя в пределах образования твердого раствора. Наибольшая кислородионная проводимость обнаружена в оксиде висмута, стабилизированном оксидами редкоземельных металлов. Две противоречивые тенденции возникают при этом: кислородионная проводимость растет с увеличением ионного радиуса заместителя, но минимальная концентрация добавки для стабилизации высокотемпературной фазы Bi_2O_3 также растет с увеличением ионного радиуса, что приводит к уменьшению проводимости. Вторая тенденция выражена более ярко. Поэтому максимум проводимости отмечен для оксида висмута, стабилизированного оксидом эрбия, где наблюдается минимум концентрации добавки, необходимой для стабилизации высокотемпературной фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

С целью расширения границ применимости твердых электролитов на основе Bi_2O_3 предложено соединить преимущества стабилизированного ZrO_2 (химическая стабильность, очень низкое давление диссоциации) и стабилизированного Bi_2O_3 (высокая кислородионная проводимость, низкая температура спекания). При добавлении 1—3 мол. % Bi_2O_3 плотные образцы (более 95 %) в системах $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$ получены уже при 1350 К.

Низкотемпературные твердые электролиты в основном характеризуются ионной проводимостью по одновалентным катионам металлов. Области их практического применения — сверхъёмкие конденсаторы, счетчики времени, элементы памяти вычислительных машин, электрохромные устройства и т. д. Однако прежде всего высокотемпературные твердые электролиты лежат в основе многих практических применений суперионной проводимости. Важные среди них — датчики для определения содержания различных газов в окружающей среде — газовые сенсоры. Газоанализаторы с высокой точностью измеряют содержание кислорода, фтора, водорода, углекислого газа, метана и др. газов, причем выходной сигнал получается в виде электрического импульса напряжения или тока.

Висмутовые твердоэлектролитные материалы, как отмечалось, обладают определенными преимуществами. Ниже изложены сведения о работах, выполненных в этой области в основном за последние десять лет. Отдельное внимание уделено разработке газовых сенсоров с использованием висмутсодержащих соединений. Данные приведены в порядке усложнения использованных соединений.

При исследовании транспортных свойств суперионных кристаллов в их числе рассмотрен BiF_3 [219]. Ионные процессы в этом соединении рассмотрены на микроскопическом уровне, с анализом корреляции транспортных свойств и особенностей структуры.

Структурные аспекты ионной проводимости Bi_2O_3 анализируются [220] в рамках модели, основанной на данных рентгеновской дифракционной картины различных фаз Bi_2O_3 . Модель позволяет рассматривать фазовые превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta$ в

терминах превращений типа порядок—беспорядок в катионной и анионной подрешетках соответственно. Это позволяет подчеркнуть аналогию с исследованным автографами [220] ранее ZrO_2 , определить возможные условия получения высокотемпературных кислородионных проводников на основе Bi_2O_3 . Термо-э.д.с. в суперионных проводниках оксида висмута и смешанных оксидах на его основе изучена в [221].

Висмутванадатные допированные ионные проводники рассмотрены в обзоре [222], содержащем 21 ссылку. Частичное замещение ванадия в $Bi_4V_2O_{11}$ может приводить к стабилизации при комнатной температуре одной из трех полиморфных α -, β - и γ -модификаций. Предложена классификация BIMEVOX фаз, основанная на этих структурных политипах, и представлен обзор различных путей стабилизации γ -фазы, наиболее приемлемой в качестве оксидного анодного проводника.

Керамика $BaTiO_3$ с небольшим содержанием $Bi_4Ti_3O_{12}$ была синтезирована при температуре около $1100^\circ C$ в течение 2 ч [223]. Цитированные авторы сообщили о высокой плотности системы $BaTiO_3 + xBiTi_3O_{12}$ — более чем 90 % от теоретической плотности $BaTiO_3$, за исключением $x = 0,01$. Измерение сопротивления образцов вплоть до $500^\circ C$ показало, что существует большое различие между сопротивлением материала, которое обсуждается с позиций микроструктуры образцов после отжига.

Межфазное взаимодействие в системе Bi_2O_3 — Y_2O_3 приводит к образованию твердых электролитов с различным содержанием кислорода. Такие системы были изучены в интервале температур 700 — $750^\circ C$. Поведение системы при $700^\circ C$ необычно в том отношении, что внешнее электрическое поле любой направленности влияет на природу (поле изменяет природу процесса от многозонного к моносонному) и скорость процессов, протекающих на границе раздела (поле ускоряет эти процессы). Действие поля исчезает при температуре $>720^\circ C$, когда Bi_2O_3 претерпевает полиморфное превращение. Вольт-амперные кривые для системы Bi_2O_3 — Y_2O_3 в ячейке с платиновыми электродами близки к линейным [224]. Твердый керамический электролит состава твердый раствор 10—40 мол. % ZrO_2 в 60—90 мол. % Bi_2O_3 имеет кажущуюся плотность $5,74$ — $5,82 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, температуру спекания $1100^\circ C$, электропроводность при $900^\circ C$ $0,10$ — $0,16 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [225].

Твердый электролит состава $Bi_{1,4}Y_{0,6}O_3$, полученный методом прямого высокочастотного плавления в холодном тигле, исследован в работе [226].

Ионкислородная проводящая керамика состава $Bi_2VO_{5,5}$ и $Bi_2Cu_{0,1}V_{0,9}O_{5,35}$ была синтезирована и нанесена на несколько подложек импульсной лазерной методикой. Бездефектные пленки $Bi_2Cu_{0,1}V_{0,9}O_{5,35}$ были получены на $SrTiO_3$ -подложках, тогда как пленки $Bi_2VO_{5,5}$ содержали трещины. Авторы [227] обсуждают причины этих различий.

Влияние термической обработки на физические свойства суперионного проводника $Bi_8Pb_5O_{17}$ описано в [228]. Это соединение испытывает превращения из тетрагональной в β -модификацию через промежуточную f -фазу при $590^\circ C$. β -Фаза имеет высокую ионную проводимость, но при охлаждении превращается в тетрагональную.

Авторы [228] показали возможность стабилизации f -фазы при комнатной температуре и использование обнаруженного эффекта при изготовлении приборов из этого материала. Висмутвольфрамовые бронзы состава $\text{Bi}_4\text{W}_{20}\text{O}_{62}$ — их синтез, кристаллическая структура, статика решетки, электропроводность, термоэлектродвижущая сила — изучены в [229].

Электропроводность, транспорт ионов кислорода и термическое расширение твердых растворов $\text{Bi}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_{1,5}$ и $\text{Bi}(\text{Y}, \text{Pr})\text{O}_{1,5}$ были изучены с точки зрения их использования для высокотемпературного отделения кислорода [15]. Применение твердых электролитов в виде тройных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, имеющих высокую ионную проводимость, в электрохимических ячейках с серебряными электродами имеет преимущество в сравнении с твердым электролитом состава $\text{BiYO}_{1,5}$. Образование серий непрерывных твердых растворов со смешанной ионной и электронной проводимостью было подтверждено для системы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1,5})_{1-y}(\text{PrO}_{1,833})_y$ при $x = 0,25\text{—}0,50$ и $y = 0\text{—}0,15$. Числа переноса ионов кислорода для керамик, содержащих празеодим, составляют $0,85\text{—}0,10$. Electroды на основе керметов, содержащих серебро и кобальтиты типа $\text{Ln}(\text{Sr})\text{CoO}_{3-d}$ (где Ln — ион РЗЭ), обладают намного более высокой электрохимической активностью в сравнении с электродами, содержащими только кобальтиты, и имеют много большую механическую прочность в сравнении с серебряными электродами.

В материалах состава Bi-M/M'—O и Bi-M/M'—Pb—O (где $\text{M}, \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) обнаружены значительные области существования диморфных Bi-Sr-O ромбоэдрических фаз. Изучены их устойчивость, структура и электропроводящие свойства. Замещение Ca на Sr или Ba в соединении $\text{Bi}_{0,75}\text{Ca}_{0,125}\text{Pb}_{0,125}\text{O}_{1,374}$ позволяет предотвратить образование высокотемпературной формы. Появление диморфных фаз было установлено в отсутствие свинца, прежде всего в образцах Bi-Sr/Ba-O . Возможна стабилизация высокотемпературной формы для обогащенных висмутом составов, но протяженность соответствующих областей связана с условиями стабилизации. Так, образцы состава $\text{Bi}_{0,844}\text{SrO}_{0,156}(1-x)\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,4}$ принимают устойчивую низкотемпературную форму. Их термическое поведение обнаруживает появление катионного упорядочения, что подтверждается исследованиями рентгеновской дифракции на монокристаллах [231].

Соединение $\text{Bi}_4(\text{V}_{0,85}\text{Co}_{0,15})_2\text{O}_{11-d}$ среди многих твердых электролитов обнаруживает высокую ионкислородную проводимость [232]. Оно принадлежит к широко известному семейству BIMEVOX со структурой фазы Ауривилиуса Bi_2MoO_6 . Слоистая структура этих соединений приводит к большей проводимости в $a\text{—}b$ -плоскостях в сравнении с направлением вдоль оси c . Это физическое свойство отчетливо проявляется на монокристаллах, в отличие от порошков. Авторы [232] попытались создать ориентированную структуру у порошков, используя сильные магнитные поля и давление. Обсуждается корреляция кристаллографической текстуры и проводимости образцов.

Керамика номинального состава $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ и $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ была синтезирована и изучена в отношении термической устойчивости и ионной проводимости. Фазовые переходы в этих соединениях, связанные с процессом разупорядочения ионов кислорода, непосредственно связаны с наблюдаемыми изменениями ионной проводимости [233]. Плавный ионный проводник состава $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{O}_3$ изучен физико-химическими методами в работе [234].

Транспортные свойства стеклообразной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ изучены в [235]. Три различных серии образцов (1, 2 и 3) охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Так же исследованы импеданс и поляризация образцов. Образцы стекол 1 и 2 обнаруживали ионную проводимость, а 3 — частично электронную. Вклад электронной проводимости возрастал при увеличении содержания висмута в сравнении с бором. Наличие двух времен релаксации связывают с присутствием фаз $\text{Li}-\text{B}$ и $\text{Li}-\text{Bi}$.

Новый висмутсвинцеванадийоксидный твердый электролит, его структурные характеристики и электрические свойства изучены в [236], устойчивость фаз и электрические свойства нового материала состава $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CdO}-\text{CdF}_2$ рассмотрены в [237].

Кластерообразование и анионная подвижность в твердых растворах со структурой флюорита состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ изучены в [238]. Обсуждается природа носителей заряда в рамках модели кластерообразования в качестве междуузельных F-ионов.

Четырехкомпонентная керамика состава $\text{SnO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{BaO}$ привлекает внимание в качестве электропроводящего материала [239], а получение и применение в качестве ионопроводящего материала оксидного $\text{Na}-\text{Bi}-\text{Ti}-\text{W}$ -соединения кубической системы со структурой пироклора предложено в [240].

Интеркаляционное соединение $\text{I}_3\text{BaBi}_8\text{O}_{13}$ образуется по реакции йода со слоистым ионоксидным проводником $\text{BaBi}_8\text{O}_{13}$ [241]. Цитированные авторы обсуждают положение йода в структуре и ионную электропроводность интеркалированной фазы. В поисках новых интеркалированных электродных материалов несколько фаз, родственных соединению $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, было протестировано в качестве положительных электродов для электрохимических литиевых ячеек при комнатной температуре. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0,4}\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{11-y}$ — это структурно подобные соединения, отличающиеся лишь с микроструктурной точки зрения. На электрохимические характеристики литиевых интеркалятов подобные различия в структуре и составе не влияют, поскольку все эти фазы приблизительно эквивалентны. Обнаруживаемая невоспроизводимость после первой разрядки несколько снижает возможности этих материалов в качестве положительных электродов перезаряжаемых батарей при комнатной температуре, но даже при этом развиваемая энергия вполне достаточна, чтобы рассматривать эти материалы в качестве перспективных [242].

Оксид висмута Bi_2O_3 нашел применение в целях улучшения характеристик вторичных элементов Ag/Zn для подводного применения [243]. Эти улучшения связаны с увеличением жизненного цикла и энергии, развиваемой элементом Ag/Zn . В частно-

сти, это достигается путем использования Bi_2O_3 в качестве добавки к отрицательному электроду.

Катодный материал химических источников тока в виде Bi-допированного MnO_2 получали медленным разложением смесей KMnO_4 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ при комнатной температуре в 0,5 М азотной кислоте. Обнаружено существование комплексов между Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} и ионами Bi^{3+} . Рентгенографические исследования показали отсутствие Mn_3O_4 при наличии ионов Bi^{3+} . Это подтверждает, что образование Bi–Mn-комплексов предотвращает образование шпинелей с участием ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} [244]. Химический источник тока, в котором электролит содержит H_3PO_4 , а материалом катода служит висмут, оксид висмута или сульфат висмута, отличается длительным циклом жизни [245].

Активная анодная масса содержит 0,001—0,05 % ингибитора коррозии, состоящего из ацетата висмута, основного карбоната висмута и галлата висмута. Анодная масса предпочтительно представляет собой цинк, содержащий Al 0,0001—0,01, и In 0,01—0,1 %, а ингибитор коррозии добавляется в ходе гелеобразования анодной массы [246].

Присутствие висмута благоприятствует перезарядке MnO_2 в среде KOH в составе источников тока. Это объясняют образованием устойчивых комплексов ионов Bi(III) и Mn(IV, III или II). Ионы Bi(III) препятствуют развитию процессов поляризации. Когда ионы Bi(III) замещают Mn(II) или Mn(III), развитие структуры шпинели нарушается. Так как размеры иона Bi(III) много больше, чем у Mn(II) или Mn(III), они не могут встраиваться в структуру шпинели и препятствуют тем самым ее развитию. Последняя, как известно, является плохим электроактивным материалом. С точки зрения поведения висмута выделяют два критерия, благоприятствующие способности MnO_2 к перезарядке: сильное взаимодействие между катионом металла и ионом марганца, а также достаточно большой радиус катиона металла, препятствующий его встраиванию в структуру шпинели и тем самым предотвращающий ее развитие [247].

Влияние добавки висмута в количестве 0,002—0,073 мас. % на электрохимические свойства источника тока сплава Pb–Ca–Sn–Al в растворе серной кислоты при комнатной температуре и 50 °C изучено потенциодинамическим и импедансным методами. Показано, что связь между анодными характеристиками и содержанием висмута не является линейной [248]. Материал катода литиевых источников тока с высокоскоростными импульсными характеристиками на основе оксида меди и смешанного оксида свинца—висмута исследован в [249]. Полученный химический источник тока имеет характеристики, эквивалентные характеристикам традиционного Zn/Ag₂O-источника тока.

Применение оксида висмута Bi_2O_3 при изготовлении проводящих паст описано в [250]. Паста содержит 70—98 мас. % порошка Ag, 0—28 мас. % порошка Pd и 2—11 мас. % стеклянной массы, содержащей, в свою очередь, мас. %: PbO 15—40, Bi_2O_3 40—70, SiO_2 0—15, B_2O_3 0—20 и In_2O_3 5—10. Паста полезна для производства элект-

тродов керамических емкостей. Паста создает электропроводящие пленки с высокой адгезией к диэлектрической керамике. Рутенат висмута нашел применение в составе электропроводящих паст, предназначенных для низкотемпературного спекания в производстве резисторов [251].

Уровень достижений в области создания керамических газовых микросенсоров характеризуют данные [252]. На керамическую подложку наносят четыре тонкопленочных слоя, в одном из которых твердым электролитом служит стабилизированный вольфрамом оксид висмута. Микросенсор обладает многоцелевым применением и снимает многие ограничения предшествующих технологий.

Оксид висмута в виде новой полимерной модификации $w\text{-Bi}_2\text{O}_3$ синтезирован на подложке BeO . Было обнаружено, что при 800°C $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ превращается в метастабильную модификацию, названную авторами [253] $w\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая превращается в стабильную модификацию $d\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 900°C . Выполнены структурные исследования $w\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Обращается внимание на перспективность применения $w\text{-Bi}_2\text{O}_3$ модификации в сенсорной технологии.

Предложен сенсорный элемент для регистрации дыма в виде тонкой пленки оксида висмута, приготовленного различными методами осаждения с использованием тепловой обработки. Сопротивление тонкой пленки, помещенной в среду дыма, изменяется на пять порядков величины при комнатной температуре. Влияние взаимодействия с нейтральными и заряженными твердыми частицами дыма на сопротивление тонких пленок исследовано авторами [254]. Показано, что вклад частиц в величину сопротивления незначителен, и сопротивление определяется газами, образующимися при горении.

Гальванические ячейки с твердым электролитом на основе Bi_2O_3 и воздушным электродом сравнения могут быть использованы для регистрации малых количеств CO и H_2 без разложения стабилизированного оксида висмута. Как чистый, так и стабилизированный Bi_2O_3 в общем стабильны в среде CO_2 и H_2 , а также в области парциальных давлений O_2 выше 10^{-4} Па при 1173 К и выше 10^{-11} Па при 773 К [3].

Вольт-амперные характеристики пористого ZnO -варистора с различным содержанием Bi_2O_3 измерены на воздухе и в смесях H_2 — воздух в интервале температур от комнатной до 600°C . Вольт-амперные характеристики оставались неизменными в присутствии H_2 , однако спад напряжения отчетливо смещался в область более низких электрических полей в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Спад напряжения уменьшался с увеличением концентрации H_2 в воздухе. Оптимальное количество Bi_2O_3 для наибольшего снижения напряжения составляло 1,0 мол. %. Таким образом, ZnO -варистор может быть использован как новый тип водородного сенсора. Подтверждена важная роль избытка ионов кислорода на границах зерен $\text{ZnO}\text{--}\text{ZnO}$ в формировании барьера Шоттки, так же как и в H_2 -сенсорном механизме действия варисторов [255].

Предложен сенсор, содержащий электроды из ванадия и никеля, расположенные на керамической подложке и покрытые тонким газочувствительным слоем. Выполне-

ние газочувствительного слоя из высокотемпературной сверхпроводящей керамики состава Bi—Sr—Ca—Ca—O позволило повысить чувствительность обнаружения водорода и гелия [256].

Синтез и структура ионпроводящего материала состава $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ описаны в работе [257], а сенсорный материал на основе $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{—ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ электрода предложен в [258]. Чувствительность датчика к кислороду удовлетворительно отвечает закону Нернста в интервале температур вплоть до 473 К. Характеристики сенсора лишь немного ухудшаются в течение 90 дней при времени отклика ячейки на изменение газа на уровне 120 с. Перспективам развития тонкопленочных сенсорных висмутсодержащих систем посвящен обзор [259].

5.5. Катализаторы

Гетерогенный катализ — одна из наиболее важных и широко распространенных областей применения висмутовых материалов. Далее приводятся сведения о работах в этой области, выполненных за последнее десятилетие.

Обзор работ по каталитической активности различных висмутсодержащих катализаторов в реакции окислительного сочетания углеводородов, содержащий 91 ссылку, представлен в [260]. Цитированные авторы, в частности, обсуждают влияние щелочных добавок и механизм каталитических реакций.

Приготовлению современных каталитических материалов аэрозольным методом посвящен обзор [261], содержащий 50 ссылок. Основное внимание уделено промышленно важным катализаторам. Среди них видное место заняли висмутмолибденовые, в том числе модифицированные катализаторы для окисления пропилена до акреolina.

Процесс производства висмутмолибденового катализатора может быть представлен следующим примером [262]. В состав катализатора входит по крайней мере один элемент, выбранный из группы, содержащей 2- и 3-валентные металлы. Приготовление катализатора включает смешивание шлама, содержащего Mo и, по крайней мере, один элемент из группы Fe, Ni, Co, Mg, Cr, Mn, Zn, Pb, La и Ce и имеющего рН 6,5 или выше (до 11), с соединением висмута в виде раствора или шлама, сушку и прокаливание полученной смеси при 120 °С. Шлам содержит силиказоль в отдельности или вместе с хелатообразующим агентом, выбранным из группы, включающей амины, аминокислоты, поливалентные карбоновые, ароматические карбоновые, оксикарбоновые и кетикарбоновые кислоты, тиолы, соединения серы, аминокислоты и алкилфосфиновые кислоты. Состав катализатора представлен следующей эмпирической формулой: $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{C}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{F}_f\text{O}_g(\text{SiO}_2)_h$, где C = Fe, Ni, Co, Mg, Cr, Mn, Zn, Pb, La и Ce; D = Cu, Ga, Ge, Cd, In, Te, Sn, Sb, V, W, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Th, U, Pr, Nd, Sm, Eu, Cd, Al, Ti, Ta, Nb и Zr; E = P и B; F = Li, Na, K, Rb, Cs,

Ca, Sr, Ba и Ti; O — кислород. a , b , c , d , e , f , g и h представляют каждое атомное отношение, причем a лежит в пределах 8—12; b — 0,01—10; c — 0,1—25; d — 0—35; e — 0—5; f — 0—5; g — число атомов кислорода, соответствующее оксидам, образованным перечисленными выше компонентами, h — 0—200.

Катализатор для синтеза ненасыщенных альдегидов и ненасыщенных карбоксильных кислот предложено [263] готовить распылительной сушкой растворов или водных суспензий, содержащих по крайней мере Mo, Bi и Fe как компоненты катализатора, с образованием близких к сферическим частиц диаметром 20—250 нм, с последующим образованием шариков диаметром 0,1—10 мм, смачиванием водой и/или спиртом, термообработкой. Таким способом был приготовлен катализатор состава $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeSb}_{1,2}\text{Co}_{6,2}\text{Zn}_{0,3}\text{K}_{0,06}$. Приводятся данные о каталитической активности и селективности катализатора.

Bi—Mo-катализатор в [264] приготовлен из чистых оксидов Bi_2O_3 и MoO_3 твердофазным методом. Структурные исследования показали присутствие только низкотемпературной и высокотемпературной фаз при вариации соотношения исходных оксидов и температуры спекания. В реакции окисления монооксида углерода показано синергетическое действие смеси оксидов по сравнению с индивидуальными оксидами. Значительные отличия в каталитической активности, морфологии поверхности и поверхностной концентрации имели место при замене молибденового предшественника MoO_3 на гептамолибдат аммония при приготовлении катализатора.

Новый катализатор для производства α -, β - и γ -ненасыщенных альдегидов окислением олефинов в газовой фазе на основе молибдата висмута и железа с добавками калия, фосфора и др. на сферическом носителе предложен в [265]. Активная часть катализатора составляет 30 % его общего веса и имеет состав $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$, представлена его рентгенограмма. Отмечена высокая эффективность катализатора в изученных реакциях.

Структура и каталитическая активность в реакции окисления пропилена серии оксидов состава $\text{Bi}_2\text{Mo}_{3-3x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{12-4x}$ (x от 0,00 до 0,25) были изучены методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии, ЭПР и др. Результаты показали, что в области $x < 0,25$ структура кристаллов типична для $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, тогда как кислородные вакансии, образующиеся вследствие замещения Nb^{5+} на Mo^{6+} , распределены беспорядочно и их концентрация достигает максимума при $x = 0,15$. Каталитическая активность пропорциональна концентрации кислородных вакансий, а каталитическая реакция носит окислительно-восстановительный характер [266].

Изучены активность и селективность в реакции аммонолиза пропилена многокомпонентных висмутмолибденовых катализаторов состава $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{K}_{0,1} \times \times \text{P}_{0,5}\text{Ox/SiO}_2$, приготовленных механическим дроблением исходных компонентов (КТ-1) или соосаждением. Изучены также текстура КТ-1 в зависимости от времени дробления (0,5—12 ч). Показано, что продолжительное измельчение ведет к изменению фазового состава КТ-1, в частности, фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta$ для CoMoO_4 и

образованию Fe—Bi—Mo-оксида, а также к уменьшению его поверхности и пористости. Селективность КТ-1 по акрилонитрилу максимальна после дробления в течение 2—4 ч, а дробление в течение 0,5—1 ч недостаточно для приготовления активного и селективного катализатора. В целом предложенный метод является альтернативным по отношению к более широко распространенному методу соосаждения [267]. На комплексных оксидных катализаторах, содержащих Bi, Mo, V и прочие оксиды, изучены процессы окисления пропана в акреолин и окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил. Показано, что катализатор на основе молибдата висмута обнаруживает высокую селективность по акрилонитрилу при весьма низкой активности [268]. Новая фаза $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$ ($\text{E} = \text{Bi(III)}$) одиночная пара) была обнаружено в системе Bi_2O_3 — $\text{MoO}_3\text{V}_2\text{O}_5$, и его формула была установлена анализом монокристалла и подтверждена твердофазным синтезом [269]. Цитированные авторы подробно описали структуру кристалла. Обсуждаются возможности существования фаз $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ и $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_6\text{V}_4\text{O}_{67}$, которые, как и новая обнаруженная фаза, представляют интерес для изготовления катализатора. Стабильность молибдатов висмута в условиях каталитического парциального окисления пропилена изучена в [270] *in situ* методом КР-спектроскопии. Найдено, что α -, β - и γ -фазы молибдата висмута стабильны в условиях проведения реакции.

Природа β -фазы молибдата висмута, его структура и ИК-спектры рассматриваются в [271].

Висмутмолибденовый катализатор использовали для частичного окисления бутadiена до фурана. Для этой цели использовали как чистые α - и γ -фазы молибдата висмута, так и их смеси 1 : 1. Конверсия бутadiена на 75 % достигалась при температурах 380—490 °С, и основным органическим продуктом был фуран, максимальный выход которого составлял 11 % [272]. γ -Фаза Bi_2MoO_6 использована в качестве катализатора в реакции окисления пропилена [273]. Са—Bi—Мо-оксидный катализатор применялся в селективном аммонолизе пропана в акрилонитрил. Максимальный выход реакции был получен для $x = 6$ [274].

Твердые растворы оксида висмута в качестве возможных катализаторов окислительного сочетания метана рассмотрены в [275]. Изучены активность и селективность $\text{Li/Bi}_2\text{O}_3$ — $\text{Sm/Bi}_2\text{O}_3$ — $\text{Er/Bi}_2\text{O}_3$ в зависимости от типа кислородных дефектов. Установлено, что твердые растворы в системе $\text{Li/Bi}_2\text{O}_3$ являются активными и селективными катализаторами, активность которых определяется дырочными дефектами. $\text{Er/Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm/Bi}_2\text{O}_3$ характеризуются высокой концентрацией кислородных вакансий; они отличаются высокой активностью, но малой селективностью образования C_2 -углеводородов. Две отдельно смешанных оксидных системы ($\text{CuO—Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO—Bi}_2\text{O}_3$) различного состава изучены [276] с точки зрения их физико-химических свойств, каталитической активности и реакционной способности с использованием в качестве тестовых реакций разложения пероксида водорода и восстановления водорода. Предварительное облучение $\text{CuO—Bi}_2\text{O}_3$ смешанного катализатора на воздухе

α -лучами и ускоренными электронами приводит к созданию радиационно-индуцированных каталитических центров. Понижение скорости восстановления после предварительного облучения коррелирует с увеличением концентрации сильно связанных форм кислорода и созданием донорных центров хемосорбции водорода. В сравнении с $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ -катализатором система $\text{NiO-Bi}_2\text{O}_3$ представляется менее устойчивой. γ -Облучение образцов в воде ведет к уменьшению каталитической активности. В тех же условиях скорость восстановления заметно снижается, тогда как предварительное облучение на воздухе ведет к ускорению процесса восстановления. Это можно объяснить более высокой концентрацией стабилизированных заряженных дефектов, повышающих реакционную способность поверхности раздела.

Керамика на основе оксида висмута со структурой флюорита представляет собой потенциально пригодный мембранный материал для сепарации кислорода и каталитического реактора. В [277] изучены каталитические свойства поверхности нескольких основанных на оксиде висмута допированных иттрием керамик для окислительного сочетания метана. Приведены сведения о составе катализаторов, выходе и селективности катализируемых реакций. Показано, что уменьшение поверхности керамики повышает селективность и снижает выход реакции.

Оксиды висмута (III) и меди (II) использованы в качестве катализаторов процессов электроокисления органических соединений. Обнаружено, что в ходе реакции Bi_2O_3 , нанесенный на платиновый электрод, превращается в $\text{BiO}(\text{OH})$. Оба соединения проявляют каталитическую активность, причем потенциал окисления у Bi_2O_3 ниже, чем у $\text{BiO}(\text{OH})$ [278]. Кислородионные проводники на основе твердых растворов Bi_2O_3 с добавками Sm, Tb, Er изучены в качестве катализаторов реакции окислительной димеризации метана. Установлено отсутствие корреляции между каталитической активностью и величиной кислородно-ионной проводимости. Высказано предположение, что вследствие высокой подвижности решеточного кислорода в объеме оксида и затрудненности стадии активации молекулярного кислорода на поверхности катализатора происходит накопление его слабосвязанных форм, активных в глубоком окислении [279].

Внедрение Bi_2O_3 в SnO_2 влияет на окисление изобутана [280]. Индивидуальные оксиды не проявляют каталитической активности, их комбинация является катализатором этой реакции. Промотирующее действие Bi_2O_3 зависит от его предыстории и не зависит от состояния SnO_2 . Оксид висмута, полученный из цитрата, нитрата и комплекса с ЭДТА или нитрилотриуксусной кислоты, проявляет каталитическую активность, тогда как чистый Bi_2O_3 и ацетат висмута таким свойством не обладают. Образование тройной фазы состава $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в ходе каталитической реакции нельзя исключить, хотя ее не удалось обнаружить при температуре ниже 803 К. Обсуждается также возможность появления собственной каталитической активности у Bi_2O_3 в состоянии высокой дисперсности. Кроме того, обсуждаются возможности синергетического поведения системы $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Это механизм дистанционного контроля, осно-

ванный на взаимодействии между фазами Bi_2O_3 и SnO_2 , а также образование в ходе реакции высокодисперсной тройной фазы $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, которую не удастся наблюдать, но которая либо сама является катализатором, либо синергетически взаимодействует с SnO_2 .

Применение BiCl_3 в качестве эффективного катализатора реакций ацилирования ароматических эфиров известно, но нет строгих доказательств его эффективности для ацилирования неактивированных ароматических соединений. Однако потенциал использования широкого ряда солей Bi(III) в качестве катализаторов, особенно оксида, оксихлорида и карбоксилатов, представляется важным. Возможности, имеющиеся в этой области, изложены в обзоре [281], содержащем более 50 ссылок.

Хлорид висмута (3+) в качестве нового катализатора реакции конденсации Нове-нагеля в отсутствие растворителя предложен в [282]. Простой метод стереоспецифического синтеза олефинов из карбонильных соединений и активных метиленовых соединений позволяет получать чистые продукты при температурах 20—80 °C с большими выходами (70—78 %). Каталитическая активность трихлорида висмута в реакции химической альдольной конденсации подтверждена в [283], а активность BiBr_3 в реакциях превращения карбонильных соединений исследована в [284].

Четыре структурные модификации оксихлорида висмута BiOCl , наряду с лантан-замещенным оксихлоридом висмута, были тестированы в качестве катализаторов окислительного сочетания метана [285]. Их каталитические свойства сравнивались со структурой BiOCl , который имеет слоистое строение с двойной цепью ионов хлора. Этот тип структуры был наиболее активным для конверсии метана, но менее селективным для образования углеводородов. Структура катализатора была нестабильной, так что активность заметно уменьшалась вплоть до достижения постоянного уровня, тогда как селективность увеличивалась. В ходе этих изменений вследствие удаления хлора BiOCl превращался в $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{31}$, а затем, наконец, — в высокоустойчивую фазу Bi_3ClO_4 , которая формировалась из двойных металлкислородных слоев и одного слоя ионов хлора. Когда большее количество хлора удаляется из Bi_3ClO_4 , образуется посредством сочетания кислородных слоев и одного слоя ионов хлора соединение $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_{17}$, которое является промежуточной фазой и обладает меньшей селективностью к C_2 -углеводородам, а в конечном счете образуется Bi_2O_3 , не содержащий хлора и вообще не проявляющий селективности. Замещение Bi в Bi_3ClO_4 на La уменьшает селективность к C_2 -углеводородам, тогда как катализатор $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{ClO}_4$, обработанный раствором NaCl , дает максимальный выход C_2 -углеводородов. Каталитическая активность слоистого оксихлорида висмута в [286] продемонстрирована также на примере реакции дегидрогалогенизации трет-бутилхлорида и трет-бутилбромидом с образованием олефинов.

Комплексные оксихлориды, содержащие висмут, щелочные и щелочно-земельные металлы, хлор и кислород, были синтезированы, структурно охарактеризованы, испытаны в качестве катализаторов окислительной дегидрогенизации этана с образо-

ванием этана. Катализаторы были приготовлены высокотемпературным твердофазным методом с использованием смесей оксихлорида висмута, хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов. Наиболее эффективными в отношении активности и селективности катализатора оказалось применение стронция и калия. Подробно охарактеризован $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$, являющийся основой катализаторов. Этот катализатор обнаруживает чрезвычайно высокую ($>90\%$) селективность по этену даже в условиях высокого парциального давления кислорода и дает выход этана 70% при 640°C [287]. Висмутсодержащий катализатор состава $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ предложено использовать для окислительной дегидрогенизации этана [288]. Отмечено повышение его каталитической активности при замещении в слоистой структуре катализатора части ионов висмута на ионы лантана. Синтез и структура сложных оксидов на основе оксихлоридов висмута состава $\text{BiSr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ и $\text{BiCa}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ описаны в [289].

Карбоксилаты Bi(III) как новый класс катализаторов рассмотрены в [290]. Их синтез осуществляли по реакции Bi_2O_3 с различными пиридинмоно- или дикарбоксильными кислотами, а также с фталиевой кислотой. Таким образом, *трис*-карбоксилатный комплекс $\text{Bi}[\text{qui}(\text{COO})]_3$ образуется в присутствии хинолиновой кислоты, тогда как фталиевая кислота приводит к образованию $\text{Bi}[\text{phthal}(\text{COO})_2](\text{OH})$ независимо от стехиометрии реакции. Bi(III) -дифенат и PhBi (дифен) приготовлены из BiPh_3 и дифеновой кислоты. Все они обнаруживают каталитическую активность в окислении связей $\text{C}-\text{C}$ оксида стирена и α -гидроксиацетофенона до бензойной кислоты. Это подтверждает, что катализируемое карбоксилатами висмута (III) окисление оксида стирена до бензойной кислоты протекает через промежуточное образование α -кетола либо кетоальдегида. Карбоксилаты висмута (III) предложено использовать в процессах окисления эпоксидов и α -гидроксикетонов [291]. Их получали реакцией Bi_2O_3 с различными монокарбоновыми кислотами, производными от салициловой и антропиновой кислот. Наивысшая селективность была обнаружена для малоната висмута. Исследование каталитических свойств висмутсодержащих соединений выявило ряд карбоксилатов висмута (III) в качестве нового класса оксидантов. Их получали реакцией Bi_2O_3 с различными пиридинмоно- или дикарбоновыми кислотами, а также с фталиевой кислотой. Каталитическая активность этих соединений подтверждена рядом примеров [292].

Висмутмарганцевый оксидный катализатор изучен в реакции окислительной дегидродимеризации метана. Показано, что глубокое окисление метана осуществляется как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе через метилперекисные радикалы [293]. В реакции окислительного сочетания метана изучено поведение смешанных висмутмарганцевых оксидных катализаторов, полученных совместным осаждением. Показано, что максимальную активность проявляют катализаторы с соотношением $\text{Bi} : \text{Mn} = 1 : 2$. Обнаружено существование в катализаторах фазы $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$, которая в течение нескольких часов каталитического опыта разлагается на $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-MnO}_2$, т.е. эта фаза не является ответственной за более высокую активность контак-

та. Полагают, что активными могут быть Bi_2O_3 или обедненная висмутом фаза $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. По мнению авторов [294], подвижный O_2 или спилловер кислорода между фазами способствуют селективному протеканию реакции.

Керамический катализатор состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{11-d}$ синтезирован твердофазным способом и изучен в [295]. Количество сурьмы на поверхности оказалось больше, чем в объеме. Каталитические свойства материала изучены на примере окисления метанола, которое выбрано в качестве тестовой реакции. Активность и селективность по отношению к выходу формальдегида, как оказалось, находятся в прямой корреляции с содержанием сурьмы.

Висмут в качестве добавки вводили в состав ванадийфосфатного катализатора механохимическим способом. Катализатор охарактеризован физико-химическими методами и в отношении каталитической активности в реакции окисления *n*-бутана. После механохимической обработки в планетарной мельнице получены системы состава $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, VPBiO , $\text{VPO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{VPO}-\text{BiPO}_4$. Механохимическая обработка изменяет морфологию в отношении преимущественного формирования плоскости ванадила (001) в фосфатном предшественнике, увеличивает активность катализатора в реакции окисления *n*-бутана и его селективность к малеиновому ангидриду [296].

В реакции окислительного сочетания метана при температурах 723—1023 К изучены активность и селективность $\text{Ba}_2\text{LaBiO}_6$, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BiO}_3$ (при x оксидов выше, чем у La_2O_3 и Li/MgO). Корреляция между степенью окисления висмута и его активностью не установлена, но обнаружена зависимость активности от обратимости кислорода решетки в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{BiO}_3$ [297].

Поверхностные аспекты висмутметаллоксидных катализаторов рассмотрены в статье [298]. Серия висмутовых катализаторов (канадаты, молибдаты, вольфраматы и ниобаты) изучена физическими и химическими методами и испытана в реакции окисления метанола с целью получения дополнительной информации о связи структуры и реакционной способности таких катализаторов. Оказалось, что реакционная способность преимущественно связана с площадью поверхности катализаторов и мало зависит от состава поверхности и объемной структуры. Селективность окисления метанола условным висмутметаллоксидным катализатором существенно не зависит от площади поверхности, состава приповерхностной области и объемной структуры катализатора. Были синтезированы серии модельных висмутметаллоксидных катализаторов путем осаждения оксидов металлов на поверхности подложки из оксида висмута. Модельные эксперименты продемонстрировали, что двумерные поверхностные металлооксидные слои нестабильны на поверхности оксида висмута и при нагревании реагируют с образованием висмутметаллоксидного соединения. Более того, сделан вывод, что такие соединения родственны активным центрам в катализе. Методом КР-спектроскопии получена дополнительная информация о природе активных центров. Показано, что лишь высококристаллические висмутметаллоксидные фазы се-

лективны в окислении метанола до формальдегида. Низкие величины площади поверхности высококристаллических фаз затрудняют получение фундаментальной информации о состоянии поверхности катализаторов.

Висмутосодержащие оксидные катализаторы нашли применение и в важном процессе окислительной димеризации метана [299]. Изучены каталитические свойства трех типов висмутовых оксидных систем: системы на основе оксида висмута, промотированные щелочными металлами; твердые растворы на основе δ -фазы Bi_2O_3 , стабилизированной добавками РЗЭ; системы со слоистой структурой типа титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Авторы [299] на примере этих систем обсуждают связь между структурой и каталитическими свойствами Bi-содержащих катализаторов.

Таким образом, реакции селективного окисления углеводородов являются существенной частью промышленного гетерогенного катализа. Превращение ароматических, непредельных и предельных углеводородов протекает с участием оксидных катализаторов сложного химического состава, в большинстве которых содержится молибден. Наличие висмута в молибденсодержащих катализаторах селективного окисления олефинов является их главной отличительной особенностью. Вначале в промышленности применяли бинарные висмутмолибденовые катализаторы, затем они были заменены многокомпонентными, содержащими шесть или более элементов, главным образом Fe, Co, Ni, P. На таких катализаторах окисление пропилена до акролина происходит с выходом $>88\%$, окислительный аммонолиз пропилена до акрилонитрила $>78\%$, окисление изобутилена до метакролеана $>76\%$, окислительное дегидрирование бутиленов до дивинила $>80\%$. Висмут играет уникальную роль в составе катализаторов. Так, в реакции окисления пропилена замена катализатора $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ на $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ привела к увеличению степени превращения в два раза, скорости реакции в девять раз, селективности реакции по акролеину в семь раз. Приготовление катализаторов на основе молибдата висмута включает следующие стадии: смешивание растворов пара-молибдата аммония с нитратами висмута и др. элементов, удаление воды распылительной сушкой или выпариванием, ступенчатую термообработку, формирование изделий. Фазовый состав катализатора в виде смеси сложнопромотированных молибдатов формируется в процессе термообработки при 450°C , а повышение температуры до 650°C приводит к спеканию катализатора [300].

5.6. Светочувствительные материалы

Галогенсеребряная фотография продолжает оставаться основным способом получения визуальных изображений в различных областях науки и техники, медицине, полиграфии, быту, несмотря на интенсивное развитие, особенно в последнее десятилетие, электронных средств записи оптической информации. Частотно-контрастные

характеристики и соотношение чувствительности к разрешающей способности у галогенсеребряных фотоматериалов значительно выше, чем у сопоставимых по себестоимости электронных аналогов [301]. Появление цифровых способов регистрации изображения позволило превзойти галогенсеребряную фотографию по светочувствительности, частотно-контрастным характеристикам, сохраняемости и др. [302]. Однако такой способ пока является более дорогостоящим и требует специальной громоздкой аппаратуры.

Несеребряные фотографические процессы и материалы явились предметом многочисленных исследований [303]. Современная техника нуждается в светочувствительных материалах, обладающих новыми и необычными характеристиками в сравнении с традиционными галогенсеребряными материалами. Фотографический процесс на основе последних медленный и громоздкий и не всегда отвечает возросшим требованиям к разрешающей способности. Прогресс несеребряной фотографии в значительной мере стимулировался дефицитом серебра на мировом рынке. К настоящему времени разработаны и в широком ассортименте производятся несеребряные светочувствительные слои для разных областей техники, таких как множительная техника, микроэлектроника, голография и др. Сейчас в мире производится широкий ассортимент несеребряных светочувствительных слоев, среди которых ведущее место занимают электрофотографические, диазотипные, везикулярные и др. Тем не менее, в областях традиционного применения галогенсеребряных материалов, таких как аэро-, профессиональная и любительская фотография, кинематография, техническая и медицинская рентгенография несеребряные материалы не могут составить им конкуренции. На долю галогенсеребряных материалов приходится лишь около 5 % площади изготавливаемых светочувствительных слоев, но на их производство расходуется примерно 25—30 % общего объема потребляемого серебра, а их стоимость составляет около 70 % от стоимости всего объема производства светочувствительных материалов.

Уникальные свойства галогенсеребряных фотоматериалов побудили исследователей к поиску аналогичных по физико-химической сущности фотохимических систем. В поисках возможной аналогии с галогенидами серебра значительное внимание уделено галогенидам тяжелых металлов, в первую очередь, галогенидам и псевдогалогенидам свинца [304].

Среди таких соединений привлекли интерес и соединения висмута. Были разработаны процессы с физическим и химическим проявлением фотослоев, содержащих оксигалогениды висмута в виде микрокристаллов в связующем поливиниловом спирте. Соединения висмута легко гидролизуются и образуют суспензии с поливиниловым спиртом. Введение в светочувствительный слой соляной кислоты и комплексообразователей висмута позволило получить оптически прозрачные слои. Типичная бессеребряная светочувствительная висмутсодержащая композиция [305] содержит, г/л: тартрат висмута 10—20; цитрат натрия 10—20, соляная кислота 40—50; поливи-

ниловый спирт 70—80; нитрат серебра 0,05—0,5; аскорбиновая кислота 2—4; вода до 1 литра. Композиция имеет pH 0,5—0,7. Эмульсию наносят на подложку и после высыхания прогревают при 50—60 °C в течение 2—3 ч. Экспонирование осуществляют полным спектром лампы накаливания мощностью 100 Вт через негатив.

Физическое серебряное проявление фотослоев, содержащих оксидобромид BiOBr и оксихлорид BiOCl , а также оксикарбонат $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, при действии УФ-облучения позволяет получить высокую чувствительность порядка 10^{-5} — 10^{-6} Дж/см², при максимальной оптической плотности 1,0—1,1 и коэффициенте контрастности 0,7—1,5. Физическое медное проявление сопровождалось сильным вуалеобразованием вследствие неизбирательного восстановления в сильнощелочной среде, тогда как проявление в кислых средах приводило к резкому снижению чувствительности. Устранение вуали при одновременном повышении чувствительности на 1—2 порядка в сравнении с физическим серебряным проявлением достигается при комбинированном серебряно-медном проявлении фотослоев, содержащих оксидобромид висмута [306, 307].

Практически безвуальное изображение позволяют получать на оксигалогенидных висмутовых слоях медно-титановые, медно-железные и медно-аскорбиновые проявители. Высокая положительная величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$ (0,27 В) дает возможность получать изображения на соединениях висмута химическим проявлением в растворах титана (III), олова (II) и формальдегида [304].

Фотослой с оксигалогенидами висмута: оксифторидом, оксихлоридом и оксидобромидом, а также с некоторыми солями органических кислот: тартратом, цитратом, оксалатом и ацетатом, — при химическом проявлении позволяют достигнуть светочувствительности на уровне 10^{-5} — 10^{-7} Дж/см² в УФ-области и 10^{-3} — 10^{-1} лк⁻¹·с⁻¹ в видимой области. Квантовый выход фотографического процесса на слоях с одним из самых светочувствительных соединений висмута — оксидобромидом — составляет 10^5 при $\lambda = 365$ нм. Столь высокое химическое усиление действия света за счет восстановления кристаллов оксидобромид висмута нехарактерно для других несеребряных систем. Фотослой в виде дисперсии смеси оксихлорида и оксидобромид висмута в поливинилом спирте, сенсibilизированном до экспонирования водным раствором нитрата серебра, при проявлении в универсальном проявителе фотопленок и фотобумаг позволил бы получить светочувствительность на уровне $5 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² [304].

Природа и устойчивость продуктов фотолиза соединений висмута в фотослоях были изучены на дисперсиях в среде поливинилового спирта порошков BiOF , BiOCl , BiOBr , $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а также тартрата и оксалата и др. солей висмута [308, 309]. Частицы продуктов фотолиза имели размеры 20—2000 нм. Данные рентгенографии, электронографии, электронной микроскопии и спектроскопии подтвердили, что на ранних стадиях фотолиза всех изученных соединений висмута дополнительно образуется металлический висмут, а при глубоком фотолизе оксикарбоната и тартрата висмута дополнительно образуются субоксиды состава $\text{Bi}_2\text{O}_{2,75}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_{2,4}$, по-видимому, в

качестве вторичных продуктов. Это дает основание предполагать, что и скрытое изображение в фотослоях имеет металлическую природу.

Глубокий фотолиз оксигалогенов висмута в фотослоях сопровождается интенсивным зародышеобразованием и ростом частиц поликристаллического висмута, кристаллическая структура которого постоянно упорядочивается [310].

Сравнение фотохимической чувствительности около тридцати соединений висмута в фотослоях показало, что наибольшей склонностью к фотолизу обладают оксигалогениды, оксикарбонат и некоторые соли алифатических кислот (тарtrat, ацетат, оксалат, цитрат) [311]. Фотолиз усиливается в присутствии паров воды и ионов Ag^+ . Продукты фотолиза обладают высокой стабильностью при хранении. Для остальных малочувствительных к свету соединений висмута продукты фотолиза весьма нестабильны. Предполагают, что ими являются соединения висмута со степенью окисления меньше (III). Химическое усиление основано на резком снижении индукционного периода и увеличении скорости восстановления твердых соединений висмута (III) до металла при действии после облучения ряда водорастворимых восстановителей, особенно редокс-пары Ti(III)/Ti(IV) в кислой среде в присутствии EDTA. В этих условиях наблюдается частичное растворение ионов Bi(III) , перешедших в раствор, на поверхности растущих в ходе проявления висмутовых частиц.

Светочувствительность оксихлорида висмута зависит от pH раствора, в котором осуществлялся гидролиз хлорида висмута. Это установлено в опытах с фотослоями в виде бумажных подложек, на которые наносились продукты гидролиза, т.е. в отсутствие связующего. Когда жидкая фаза над выпавшим осадком оксихлорида висмута имела pH 1, продукт гидролиза начинал темнеть при энергетической освещенности $6,5 \cdot 10^{-3}$ Вт/см² через несколько секунд. Тщательно отмытый оксихлорид висмута с показателем pH жидкой фазы над осадком, равным 7, в тех же условиях давал аналогичное потемнение после нескольких минут облучения. Оксигалогениды висмута могут быть спектрально сенсibilизированы органическими красителями. Квантовый выход сенсibilизированного фототока составил 0,01—7 % [312].

Фотохимическую чувствительность обнаруживают и галогениды висмута. Напыленные пленки BiI_3 облучали через шаблон полным спектром УФ-лампы в течение 5—20 с, а затем осуществляли оптическое или термическое проявление изображения [313]. Кинетика фотолиза и зависимость светочувствительности от температуры и толщины пленок BiI_3 исследованы в [314]. К преимуществам пленок BiI_3 относят высокую разрешающую способность и контрастность изображения, низкую температуру активирования (70—100 °C), а к главным недостаткам — низкую светочувствительность.

Исследование свойств и перспектив фотографических материалов на основе соединений висмута выполнялось преимущественно на фотослоях с полимерным связующим в присутствии влаги. В ряде публикаций указывается на высокую светочувствительность солей висмута как таковых [311]. Между тем появление светочувстви-

тельности у трихлорида висмута в атмосфере влаги объясняют образованием на поверхности кристаллов слоя BiOCl . В целом из анализа опубликованных работ складывалось впечатление, что некоторые соединения висмута обладают весьма заметной светочувствительностью. Однако выполненные нами в последнее время эксперименты по фотолизу кристаллических оксигалогенидов и карбоксилатов [315] висмута в сухой атмосфере указывают на их крайне низкую чувствительность не только к видимому, но и УФ-свету. Действительно, исследование фотолиза в сложных композициях на основе поливинилового спирта и галогенсодержащих соединений металлов [316] подтверждает необходимость учета образования комплекса ПВС и соли металла. В других материалах, например в желатине, фотохимическая чувствительность тех же солей металлов крайне низка.

При действии на галогениды висмута (III) света в области собственного поглощения в качестве одного из основных твердых продуктов фотолиза образуется коллоидный металл. Галогениды висмута легко гидролизуются, и поэтому в [317] фотолиз поликристаллических образцов был изучен в вакууме и сухом атмосферном воздухе. Рентгенографическим анализом было установлено выделение коллоидного висмута в хлориде висмута после длительного его облучения при комнатной температуре. В тех же условиях в йодиде висмута образуется оксидид висмута вследствие взаимодействия продукта фотолиза с кислородом воздуха. Светочувствительность галогенидов висмута заметно возрастает при повышении температуры. Слои йодида висмута темно-красного цвета становятся прозрачными после облучения светом при 50—120 °C вследствие образования оксидида [318]. Под воздействием паров слабого водного раствора щелочи фотолиз интенсивно протекает уже при комнатной температуре [319]. Установлено наличие электронной фотопроводимости в йодиде висмута [320], однако механизм фотолиза практически не исследован.

Фотографические материалы на основе соединений висмута в течение ряда лет разрабатывались наряду с другими несеребряными системами. Использование различных вариантов усиления скрытого изображения позволяет значительно повысить те или иные фотографические характеристики. Серьезным недостатком является низкая устойчивость скрытого изображения. Вследствие отсутствия условий концентрирования фотолитического металла в малом числе мест, как это происходит в галогенидах серебра, частицы получаются мелкими, неустойчивыми и легко окисляемыми. В последние годы интерес к соединениям висмута в качестве компонентов фотоматериалов снизился. Но проблема светочувствительности тех же оксигалогенов и карбоксилатов висмута сохраняется в связи с их использованием в качестве пигментов и фармацевтических материалов.

Далее приведены сведения об исследовании светочувствительности висмутсодержащих соединений, которые, в дополнение к уже рассмотренным, дают достаточно полную картину развития этой области за последние 10 лет.

Bi_2O_3 нашел применение в качестве добавки (0,01—1,2 мас. %) к литийсодержащим ферритам как носителям в электрофотографических материалах [321]. Установлено, что оксид висмута улучшает намагниченность, магнитную коэрцитивную силу и электрическое сопротивление электрофотографических слоев.

Голографическая запись во внешнем переменном электрическом поле была использована для изучения параметров кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, приготовленных из образцов оксида висмута различной чистоты в присутствии или в отсутствие добавки Cr . Кристаллы выращивали методом Чохральского из высокотемпературных нестехиометрических (10 : 1) расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Измеряли диффузионный путь фотовозбужденных носителей заряда и длину дебаевского экранирования. Добавка Cr (даже в небольших количествах порядка 10^{-3} мас. %) очень сильно влияла на спектр поглощения кристаллов. Намеренное введение добавки хрома, как и использование неочищенных исходных материалов, приводит к появлению дополнительной полосы поглощения в ближней ИК-области спектра и к уменьшению длины диффузионного пробега фотовозбужденных носителей заряда без изменения длины дебаевского экранирования [322]. Увеличение почти в 40 раз дифракционной эффективности голографических решеток, изготовленных из кристаллов $\text{Bi}_2\text{Ti}_{0,76}\text{V}_{0,24}\text{O}_{20}$, после осуществления записи, продемонстрировано в [323].

К числу светочувствительных материалов в известной мере можно отнести и тонкие ферроэлектрические пленки $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, полученные из соответствующих светочувствительных растворов на $\text{Pr}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ подложках путем УФ-облучения через фотошаблон. Длительное УФ-облучение (900 мДж/см^2) позволяет получить позитивное изображение с разрешением до 1 мм^{-1} [324].

В отношении светочувствительности галогенидов висмута представляет интерес изучение смешанных галогенидов. Термодинамическое исследование систем $\text{BiI}_3\text{--AgI}$ и $\text{BiBr}_3\text{--AgBr}$ представлено в приближении модели идеально ассоциированных твердых растворов в [325]. Фотохимические превращения комплексов висмута с ионами хлора в качестве лигандов в растворах также представляют интерес для выяснения природы светочувствительности соединений висмута [326]. Комплексы висмута с тиольными лигандами предложено использовать в качестве контрастного агента при регистрации рентгеновских лучей [327]. Бессеребряный фотографический висмутсодержащий материал на основе силико- и германосилленитов исследован в [328].

Значительное внимание уделено фотохромным свойствам висмутсодержащих соединений. Фотохромный эффект наблюдается в германате висмута, допированном галлием. Это одна из нескольких добавок, которая электронно компенсирует глубокие донорные центры, ответственные за желтое окрашивание германата висмута светом. Серию допированных галлием кристаллов, выращенных методом Чохральского, облучали светом возле края полосы поглощения при низкой температуре. Глубокие донорные центры исчезали при концентрациях галлия на уровне 3—4 %. Возбуждение при 10 К светом с энергией 3,3 эВ приводило к появлению фотохромных полос

поглощения. При низкой концентрации галлия полосы были теми же, что и в чистом германате висмута. При концентрациях галлия 4 % и выше фотоиндуцированное поглощение состояло из перекрывающихся полос при 1,1 : 1,55 и 2,45 эВ. Эти полосы равномерно росли при увеличении времени экспонирования и вместе отжигались при 100—120 К. Сравнение с известными результатами по Al-допированному германату висмута и силикату висмута приводит к выводу, что полоса 1,1 эВ в оксиде германия с добавкой галлия и полоса 1,0 эВ в германате висмута с добавкой алюминия (а также в силикате висмута с добавкой алюминия), связана с заполнением дырочных центров $[\text{GaO}_4]\text{O}$ и $[\text{AlO}_4]\text{O}$ соответственно [329].

Ряд работ посвящен фотохромным свойствам силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Так, фотохромный эффект обнаружен в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, допированном церием [330]. Цитированные авторы представили результаты по окрашиванию и оптическому обесцвечиванию при комнатной температуре и температуре жидкого азота в зависимости от условий освещения. При окрашивании образцов возникают два различных фотохромных состояния в зависимости от температуры в условиях действия света.

Фоторефрактивные и фотохромные свойства нового нелинейного оптического материала Bi_2TeO_5 представлены в подробном обзоре [331], содержащем 28 ссылок. Фотохромный материал в виде допированных хромом кристаллов Bi_2TeO_5 описан в [332]. Допирование хромом повышает светочувствительность материала. Фотохромный эффект, вызываемый экспонированием белым светом, связан с переносом заряда в реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$. Дана интерпретация спектра поглощения кристаллов.

Фотохромные свойства присущи стеклам в системе $\text{CdO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [333]. Оптическая плотность увеличивается с возрастанием содержания Bi_2O_3 при фиксированном содержании CdO . Степень потемнения значительно повышается после окислительной обработки. Влияние состава и окислительной обработки было изучено методами фотоэлектронной спектроскопии и КР-спектроскопии. С ростом содержания Bi_2O_3 люисовская основность атомов кислорода увеличивается и доля ковалентно связанных атомов кадмия уменьшается. Концентрация дырочных ловушек растет и выход фотогенерации падает. Влияние окислительной обработки может быть связано с образованием большого количества моновалентных ионов O^- с появлением дырок в 2p-валентной зоне, а также с образованием электронных центров на атомах кадмия.

5.7. Люминофоры

Люминесценция — излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний. Излучение люминесценции лежит в видимом, ближнем ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах. Люминесценция возбуждается светом, про-

никающей радиацией, электрическим полем, механическими воздействиями, химическими реакциями. По длительности свечения условно различают флуоресценцию (быстро затухающую люминесценцию) и фосфоресценцию (медленно затухающую люминесценцию).

Люминофоры — это вещества, способные люминесцировать при различных видах возбуждения. Неорганические люминофоры — фосфоры, имеющие кристаллическое строение, относят к кристаллофосфорам. Свечение люминофора может быть обусловлено как свойствами его основного вещества, так и примесями — активаторами. При этом активатор образует в основном центры люминесценции. Люминофоры применяют для преобразования различных видов энергии в световую. Спектры возбуждения и излучения различных фотолюминофоров могут лежать в интервале от коротковолнового ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона. Ширина спектральных полос варьируется от тысяч ангстрем для органолюминофоров до единиц ангстрем для кристаллофосфоров, активированных РЗЭ. Длительность послесвечения различных люминофоров колеблется от 10^{-9} с для органолюминофоров до нескольких часов для кристаллофосфоров.

Основными типами применяемых люминофоров являются кристаллофосфоры, органолюминофоры, люминесцирующие стекла. Наибольшее распространение получили кристаллофосфоры. Например, смесь MgWO_4 и $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$ применяют в люминесцентных лампах. Для рентгеновских экранов применяют $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}\cdot\text{Ag}$ и CaWO_4 , дающие синее свечение; электролюминофоры на основе $\text{ZnS}\cdot\text{Cu}$ используют для создания светящихся индикаторов, табло. Люминесцирующие стекла готовят на основе стеклянных матриц различного состава. При варке стекла в шихту добавляют активаторы, чаще всего соли РЗЭ или элементов актиноидного ряда. Выход люминесценции, спектр и длительность свечения определяются свойствами активатора. Люминесцентные стекла обладают хорошей прозрачностью, и многие из них используют в качестве лазерных материалов, а также для визуализации изображений, полученных в УФ-области спектра.

Среди люминофоров выделяют сцинтилляторы, в которых под действием ионизирующих излучений возникают световые вспышки — сцинтилляции. Сцинтилляторами могут служить многие кристаллофосфоры, например, ZnS , NaI . Основные требования к сцинтилляторам — прозрачность для собственного излучения. Применяют их в сцинтилляционных счетчиках-детекторах ядерных частиц, состоящих из люминофора-сцинтиллятора и многокаскадного фотоумножителя, способного регистрировать чрезвычайно слабые световые вспышки. Заряженная частица, проходя через сцинтиллятор, наряду с ионизацией атомов и молекул возбуждает их. Возвращаясь в основное состояние, они испускают фотоны. Регистрация нейтральных частиц (нейтронов, γ -квантов и др.) происходит по вторичным заряженным частицам, образующимся при их взаимодействии с атомами сцинтиллятора. Время высвечивания определяется временем жизни на возбужденных уровнях и для большинства сцинтиллято-

ров составляет 10^{-9} — 10^{-5} с. Чем меньше время высвечивания, тем более быстродействующим является сцинтиллятор.

Наиболее широкое применение в качестве сцинтилляторов нашли NaI (Tl) и CsI (Tl), предложенные около 50 лет назад. Следующая группа сцинтилляторов — фториды щелочно-земельных элементов [BaF₂, CaF₂ (Eu)], которые отличаются высокой механической прочностью, химической, термической и радиационной стойкостью, высоким световыходом. Далее следуют LiI (Eu), KI (Tl), CsF, в каждом из которых сочетаются преимущества и недостатки. Так, CsF является одним из самых быстрых неорганических сцинтилляторов ($\tau \leq 5$ нс), но он гигроскопичен и его световыход составляет <5 % от NaI (Tl). Для рентгеновской компьютерной томографии сейчас широко используют вольфраматы, такие как CdWO₄ и ZnWO₄. Кристаллы иттрий-алюминиевого граната и алюмината иттрия отличаются чрезвычайно высокой термической и радиационной стойкостью и высоким световыходом [334].

Наиболее известным люминофором среди соединений висмута является ортогерманат висмута Bi₄Ge₃O₁₂ со структурой эвлитина. Кристаллы этого соединения обладают яркой люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении УФ-светом (фотолюминесценция) или ионизирующим излучением (радиолюминесценция). Спектр люминесценции имеет вид широкой асимметричной полосы в зеленой области с максимумом 505 нм и полушириной 130 нм. Свечение эффективно возбуждается на краю фундаментального поглощения и в области создания электронно-дырочных пар. В области прозрачности кристалла люминесценция не возбуждается. Кинетика затухания фотолюминесценции имеет экспоненциальный вид с характерной длительностью 300 нс при 300 К. Ортогерманат висмута используют и в качестве матрицы для редкоземельных активаторов. Наиболее подробно исследован Bi₄Ge₃O₁₂ с примесью неодима. Радиусы трехвалентных ионов висмута (0,098 нм) и неодима (0,104 нм) достаточно близки, так что последний входит в кристаллы Bi₄Ge₃O₁₂, изоморфно замещая ионы висмута. При этом происходит лишь незначительное уменьшение параметров решетки кристалла. Такие кристаллы пригодны для использования в лазерных усилителях с высокой мощностью.

Характерной особенностью системы Bi₂O₃—GeO₂ является возможность образования в зависимости от условий нескольких стабильных или метастабильных кристаллических фаз постоянного и переменного состава. Соединение Bi₁₂GeO₂₀ кристаллизуется в структуре силленита, а Bi₂Ge₃O₉ — в структуре бенитоита. Люминесцентные свойства силленита изучены более подробно. Свечение в красной области спектра с максимумом 640 нм возбуждается на краю фундаментального поглощения и наблюдается только при пониженных температурах порядка 80 К. В спектре люминесценции силленита выявлено по крайней мере шесть полос.

Исследования сцинтилляционных характеристик ортогерманата висмута в основном направлены на улучшение параметров сцинтилляторов, достигаемое с помощью очистки исходной шихты и совершенствования технологии выращивания моно-

кристаллов. Оксидные материалы, уступая по ряду сцинтилляционных параметров традиционным щелочно-галогидным кристаллическим системам, превосходят их по быстрдействию, радиационной, термической и химической стойкости, способны действовать в экстремальных условиях. Среди них ортогерманат висмута занимает одно из первых мест как сцинтиллятор с высокой плотностью и высоким эффективным атомным номером, что позволяет уменьшать габариты детектора.

Ортосиликат висмута $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ изоструктурен ортогерманату висмута. Они обладают однотипной структурой электронных возбуждений. Поэтому основные черты люминесценции ортогерманата характерны и для ортосиликата висмута. Однако по своим параметрам последний уступает ортогерманату висмута. Так, световыход находится на уровне 20 % от световыхода $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, энергетическое разрешение для энергии γ -излучения 62 кэВ (Cs-137) находится на уровне 30 %. Лишь по времени высвечивания (0,1 мкс) ортосиликат превосходит ортогерманат висмута (0,3 мкс). Сцинтилляционные параметры $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ не очень высоки, но его производство намного дешевле, и он может быть использован при регистрации высокоэнергетического γ -излучения [335].

Люминофоры на основе соединений висмута продолжают привлекать интерес исследователей. Сведения о работах в этой области, выполненных в последнее десятилетие, представлены ниже.

Выращивание монокристаллов германата висмута со структурой эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ методом Чохральского описано в [336]. Предложенная технология может быть использована при промышленном производстве кристаллов, находящихся все более широкое применение в ядерной физике, физике высоких энергий и др. областях и технике при быстро растущем на них спросе на мировом рынке. Влияние условий выращивания монокристаллов германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ на их сцинтилляционные параметры показано в работе [337].

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции и оптического поглощения германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при возбуждении однократными мощными наносекундными и субнаносекундными импульсами изучены в [338]. Показана принадлежность быстрорелаксирующего оптического поглощения центру, ответственному за сцинтилляции в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Показана причина низкого выхода сцинтилляции, связанная с малой вероятностью излучательных переходов в центре свечения. Исследована быстрая УФ-люминесценция ($\tau = 10^{-11}$ с), и сделан вывод о ее принадлежности внутризонным переходам.

Спектрометрические свойства кристаллов германата висмута до и после γ -облучения дозой 104—106 рад и также нейтронного облучения (поток 10^{14} см^{-2}) изучены в [339]. Описаны условия деградации спектрометрических свойств и их восстановления после облучения. Энергетический спектр фотонов, эмитированных из кристалла, облученного потоком нейтронов, содержит долгоживущий фоновый пик, который обусловлен самооблучением радиоактивными изотопами, возникшими в кристалле.

Изучено образование дефектов в кристаллах под действием высокой дозы γ -излучения от изотопа ^{60}Co . При дозах <108 рад образуются центры окраски с максимумом поглощения 365 нм, а при дозах >109 рад наблюдается широкая полоса поглощения 300—350 нм. Сравнение этих результатов с данными реакторного облучения показывают, что высокая доза γ -излучения вызывает образование структурных дефектов в кристаллах.

Спектры люминесценции допированного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ изучены в [340]. Показано, что ионы редкоземельных элементов действуют как доминирующие центры рекомбинации и определяют спектр эмиссии. Это объясняют прямым переносом заряда от внутренних дефектных ловушек к редкоземельным центрам рекомбинации. Влияние добавок ионов меди и иттербия на сцинтилляционные свойства ортогерманата висмута показано в [341]. Область гомогенного и гетерогенного захвата примесей, точечных и линейных дефектов, связанных с люминесценцией чистых монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, а также допированных ванадием, иттербием, хромом и железом, изучены в [342]. Исследован спектральный состав быстрой катодолюминесценции. Обнаружены изменения интенсивности и длины волны катодолюминесценции в зависимости от типа примесей и конфигурации дислокаций.

Сцинтиллятор на основе германата висмута как детектор радиации с отличной отражающей характеристикой, сцеплением с отражателем и эффективной регистрацией вспышек описан в [343]. Синтез и выращивание крупногабаритных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в печах с весовым методом контроля диаметра представлены в [344].

Силикат висмута $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ привлек внимание как более быстрый сцинтиллятор в сравнении с германатом висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [345]. Монокристаллы силиката висмута выращивали по методу Бриджмена. Спектры возбуждения и эмиссии подобны германату висмута. Световой выход составлял 20 % от германата висмута, давая высокий энергетический выход для γ -лучей (Cs-137) с энергией 662 кэВ. Константы затухания составили 2,4 нс (для 6 % интенсивности), 26 нс (12 %) и 99 нс (82 %). Радиационная стойкость против Co-60 γ -лучей на уровне 10^5 — 10^6 рад при эмиссионном пике 480 нм. Спонтанное восстановление эмиссии, как и оптическое тушение, описано авторами [345]. Сделан вывод о возможности использования силиката висмута в качестве сцинтиллятора в экспериментальной физике высоких энергий.

Применение BiI_3 в качестве люминофора и биелектронная люминесценция кристаллов при лазерном возбуждении рассмотрены в [346].

Люминесценция и ее затухание были изучены для $\text{Bi}_2\text{Al}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_3\text{O}_9$ при 80—300 К и возбуждении синхротронным излучением. Для всех полос люминесценции измерены кинетические параметры. Увеличение интенсивности возбуждения привело к ускорению затухания люминесценции [347].

Керамические материалы состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ обнаруживают люминесцентные свойства в ИК-области (800—1800 нм). Необработанные образцы не люминесцируют в ИК-области. Фото- и катодолюминесценция наблюдаются лишь в

отожженных или облученных электронами образцах. Авторы [348] использовали микро-КР-спектроскопию для изучения структурных изменений, производимых предварительной обработкой образцов и установления их связи с люминесценцией.

В качестве сцинтилляторов предложено использовать висмутсодержащие стекла с плотностью >8 г/мл, стойкие к радиационному разрушению. Ранее стекла с повышенной плотностью были получены в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$. Стекла, в которых отклонение $\text{PbO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$ составляло от 10 : 90 до 90 : 10 при добавлении B_2O_3 и максимальном содержании B_2O_3 50 мол %, подробно изучены в [349]. Их плотность составила 6,0—8,1 г/мл. Наиболее высокие плотности обнаружены у стекол с максимальным содержанием PbO . Окно пропускания стекол составило от 430 до 3850 нм.

Люминесцентным материалам на основе вольфрамата—ванадата—антимонида висмута посвящен обзор [350], содержащий 22 ссылки. Большое число люминесцирующих ионов вовлечено в рассмотрение, среди них WO_4^{4-} , VO_3^{4-} , Sb^{3+} , Bi^{2+} , Cu^+ и Ce^{3+} . Цитированные авторы пришли к выводу о недостаточности данных для количественного описания явления люминесценции, а в некоторых случаях даже для объяснения люминесценции на качественном уровне.

Люминесцентные свойства $\text{GaBO}_3 : \text{Bi}^{3+}$ изучены в [351]. В противоположность к другим боратам со структурой кальцита, исследованная система обнаруживает интенсивную УФ-эмиссию и голубое стоксовское смещение эмиссии, вызванное аннигиляцией захваченных примесями экситонов. Первое из них приписывают отдельным Bi^{3+} -ионам, а второе — дефектным висмутовым центрам, обусловленным различием в размерах ионов Ga^{3+} и Bi^{3+} .

Влияние кристаллической структуры Y_2SiO_5 на люминесцентные свойства внедренных ионов Bi^{3+} рассмотрено в [352]. Силикат иттрия существует в двух структурных модификациях. И если в низкотемпературной структуре ионы Bi^{3+} люминесцируют в синей области спектра, то в высокотемпературной люминесценция смещается в УФ-область. Активированный висмутом ниобат иттрия обладает голубой фосфоресценцией при соотношении ниобия к иттрию более чем 1,2 : 1 и преимущественно больше чем 1,7 : 1. Метод приготовления фосфоресцентного материала включает образование оксидных предшественников, обжиг, охлаждение, измельчение и повторный обжиг [353]. Люминесценция Bi^{3+} в гранатовом кристалле $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Ca}_5\text{O}_{12}$ представляет собой широкую полосу с максимумом при 480 нм [354]. Цитированные авторы обсуждают природу этой полосы.

В попытке найти недорогой красный люминофор для применения в лампах исследована люминесценция Eu^{3+} в матрице $\text{BiSr}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ [355]. Картина люминесценции очень напоминает наблюдаемую в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ красного фосфоресцирующего материала, применяемого в производстве осветительных устройств. Новая система $\text{BiSr}_2\text{V}_3\text{O}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ имеет потенциальные возможности применения в лампах и в качестве красного лазерного материала.

Система $\text{LaOBr} : \text{Tb}, \text{Bi}$ является материалом, обнаруживающим интересные оптические свойства при фотостимулированной люминесценции. Он приобрел известность в медицинской диагностике при использовании рентгеновских лучей [356]. Материал с электролюминесцентными свойствами в виде соединения KLaNb_2O_7 , допированного висмутом, предложен в [357].

Люминесцентные свойства твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3\text{--Bi}^{3+}$ изучены в [358]. Спектрально-люминесцентные характеристики иона Bi^{3+} в растворах при $x = 0\text{--}0,3$ и при содержании скандия $>0,3$ указывают на присутствие лишь полосы, соответствующей ионам висмута. Результаты интерпретированы в терминах изменений порога фотоионизации примесных ионов.

Керамика состава $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната, допированная ионами Bi^{3+} , проявляет люминесцентные свойства [359]. Возбужденный рентгеновскими лучами сцинтиллятор обнаруживает послесвечение, которое используется в медицинской радиодиагностике. Измерения термолюминесценции в интервале температур от 50 до 600 К позволяют определить концентрацию ловушек в этих материалах. По всей вероятности, ловушки связаны с дефектами решетки, обусловленными дефицитом кислорода. Термолюминесценция при более высокой температуре обнаруживает глубокие ловушки, которые определяют послесвечение в этих люминесцентных материалах.

Полный изоморфизм между силикатами и германатами висмута отмечен в [360]. Изоструктурность этих соединений обеспечивает близость сцинтилляционных параметров и их расплавов. Поэтому представляет интерес синтез сложных соединений типа $\text{Bi}_4\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, которые сочетали бы преимущества обоих типов кристаллов относительно интенсивности свечения и времени высвечивания. С этой целью в [361] синтезированы поликристаллические соединения указанного типа при $x = 0,25, 0,75, 1,25, 2,25, 2,75, 3$. Полосы люминесценции всех составов по форме и спектральному положению оказались идентичными друг другу и не отличались от спектра свечения германата висмута. Интенсивность их свечения немонотонно уменьшалась с увеличением x . Для области $1 < x < 2,25$ с максимумом при $x = 1,75$ наблюдалось аномальное увеличение интенсивности свечения и более быстрые времена высвечивания в сравнении с германатом висмута. Авторы [361] указывают на перспективность использования соединений подобного типа в качестве сцинтилляционных материалов.

5.8. Фармацевтические препараты

В настоящее время в России и за рубежом широкое применение в медицине находят соединения висмута высокой чистоты и реакционной способности. Основные нитрат, салицилат и цитрат висмута обладают высокой терапевтической активностью и низкой токсичностью при лечении желудочно-кишечных заболеваний, основные

салицилат (бизантол), галлат (дерматол) и трибромфенолят (ксероформ) используются в виде присыпок, мазей, паст при лечении кожных заболеваний, висмут виннокислый (бисмоверол) в виде масляной взвеси применяется при лечении люэса, а основной бромид — в ветеринарии [362—367]. Оксохлорид висмута используется при изготовлении стенок кровеносных сосудов, а смесь оксидов висмута и вольфрама $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ предложено использовать в качестве рентгеноконтрастного средства [368].

В [369] приведены обзор различных комплексных соединений висмута с монокарбоновыми, дикарбоновыми, трикарбоновыми кислотами и другими органическими соединениями, а также перечень известных препаратов на основе органических соединений висмута, применяемых в медицине. На основании литературных данных автор [369] показывает, что соединения висмута имеют полиядерное строение. Причем их можно разделить на оксосоединения, в молекуле которых атомы висмута связаны кислородными мостиками, и на соединения с мостиками, являющимися кислотными остатками.

Исследованиям синтеза и структуры висмуторганических соединений, используемых в биологии и медицине, посвящены работы [370—374]. При этом наряду с исследованиями структур маллата и тартрата [370], калиевой [371] и аммонийных [372] форм цитрата висмута, кристаллические характеристики которых приведены в табл. 2 (см. главу 3), исследованы также структуры моногидрата нитрата бис(2-аминоэтантиолато) висмута (3+) $[\text{BiL}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ [373], а также хлорида (пеницилламинато-О, S, N) висмута $\text{Bi}[\text{SC}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}]\text{Cl}$ [374].

Синтезу и исследованиям кристаллических структур смешанных аммоний-, калий- и висмутсодержащих цитратов, используемых в качестве субстанций при получении высокоэффективных противоязвенных лекарственных препаратов типа де-нол, трибимол, пилорид, посвящены работы [375—378].

Термическое разложение соединений висмута (III), применяемых в медицине, исследовано в [379]. С использованием метода термического анализа изучен механизм термического разложения бензоата, салицилата, основного бензоата, основного салицилата, основного галлата, иодогаллата, оксалата, цитрата, тартрата и трибромфенолята висмута (III), а также состав продуктов разложения.

В [380] исследована возможность фиксации де-нола и висмута нитрата основного на слизистой оболочке желудка и двенадцатиперстной кишки; связь между длительностью фиксации этих препаратов и степенью санации слизистой оболочки от *Helicobacter pylori*, а также частоты заживления язв двенадцатиперстной кишки у больных при лечении этими препаратами. Показано, что де-нол имеет существенные преимущества по эффективности лечения больных язвенной болезнью с пилорическим хеликобактериозом.

Соединения висмута с трополон-тиосемикарбазонпроизводными и эфирами дитикарбазоновых кислот предложено использовать в качестве лекарственных препаратов, обладающих антимикробным и противоопухолевым действием [381].

Для усиленного выведения висмута с мочой из организма людей, принимающих при лечении гастрита препараты на основе коллоидного цитрата висмута, предложено использовать в качестве комплексообразователя растворы мезо-2-3-димеркаптоянтарной или D,L-2-3-димеркаптопропан-1-сульфоновой кислот [382].

Показано [383], что в результате добавления к водным растворам антибиотика амоксициллина субцитрата висмута образуется полимерный комплекс, который защищает антибиотик от гидролитического разложения в кислой среде желудочного сока, что позволяет использовать амоксициллин в составе различных пероральных лекарственных форм при лечении язвенной болезни, вызываемой бактериями *Helicobacter pylori*.

Для лечения заболеваний, связанных с нарушением обмена веществ, а также для профилактики и лечения вирусных инфекций, например, СПИДа, разработан лекарственный препарат на основе висмута, который получают добавлением рассчитанных количеств солей (0,1—5 %) висмута, ртути, мышьяка, бора, самария и сурьмы с ромбическо-эдрической кристаллической структурой к жирным кислотам или их эфирам, содержащим группировки типа $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$ или $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2$, при 260—325 °С, с последующим охлаждением смеси [384].

Устойчивые к микробному обсеменению в течение длительного времени фармацевтические суспензии, содержащие соли висмута (алюминат, субкарбонат, цитрат, субгаллат, субнитрат, тартрат, субсалицилат и др.), бензойной и сорбиновой кислот, суспендирующие средства (производные целлюлозы, магний-алюминий-силикат, ксантогеновая кислота и др.) и воду, предложены для лечения инфекционных заболеваний пищеварительного тракта [385].

При лечении воспалительных заболеваний пищеварительного тракта, вызываемых штаммами *Campylobacter pylori*, предложено использовать комплексы висмута с фосфорилированными или сульфатированными углеводами [386]. Способ основан на взаимодействии сульфатированных или фосфорилированных моно-, ди-, три-, тетра- или олигосахаридов (глюкозы, сахарозы, арабинозы, фруктозы, рибозы, лактозы, мальтозы и др.) с гидроксидом висмута или его солями в воде или органических растворителях.

Для высокоэффективного лечения язвенной болезни желудка и кишечника предложено использовать в качестве активных ингредиентов основные: нитрат, карбонат, фосфат, галлат, цитрат, лактат, ацетат или салицилат висмута, распределенные в гелеобразующей основе, состоящей из растительной смолы, например, гваяковой смолы или акрилатов [387].

Порошки, гранулы, капсулы и готовые лекарственные формы, содержащие в качестве активного ингредиента комплексное соединение ранитидина и солей висмута с лимонной или винной кислотами, обладающие высокой биодоступностью и реакционной способностью, предложены для перорального применения в медицине или ветеринарной практике [388].

Разработаны длительно действующие пероральные лекарственные формы для лечения болезни Крона, проктитов и других заболеваний кишечника, которые получают нанесением на “ядра” гранул, содержащих активные ингредиенты (стероиды, соли висмута, 5-аминосалициловую кислоту и др.) и вспомогательные вещества, полимерных покрытий на основе сополимеров метакриловой кислоты и метакрилата, производных целлюлозы, сополимера поливинил/малеинового ангидрида, восков и т.п. [389].

Гранулы, капсулы, таблетки и др., содержащие в качестве активных ингредиентов водорастворимые соли висмута (напр. субцитрат Bi) и средства, подавляющие секрецию желудочного сока (ранитидин, циметидин), а также другие вспомогательные средства, предложены в качестве удобных для заглатывания пероральных лекарственных средств [390].

Из соединений висмута в медицине наиболее широко используется основной нитрат висмута. Его применяют в виде мази и присыпки (5—10 %) при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек, а также принимают внутрь в качестве вяжущего и антацидного средства при желудочно-кишечных заболеваниях [362]. Это соединение используется при синтезе лекарственных препаратов викалин, викаир, викрам, ксероформ, дерматол, бисмоверол и др. Основной нитрат висмута входит также в состав: мазей для обработки бородавок [391], тропической язвы [392] и экземы [393], противокурительной жевательной резинки [394], пасты для заполнения зубных каналов [395], таблеток, нейтрализующих кислоту [396], и т.д.

Относительно состава основного нитрата висмута, применяемого в медицине, в литературе приведены различные данные. В ранней литературе данному соединению приписывали состав $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [397], $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [398] или $(\text{BiO})_2(\text{OH})\text{NO}_3$ [399]. По данным фирмы Sigma (США), это соединение имеет состав $4\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$, а фирмы Merck (Германия) — $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Указанная соль в зависимости от условий получения имеет переменный состав, и в ней могут присутствовать в виде примесей другие основные соли висмута. Однако следует отметить, что соединение, используемое в медицине, имеет строго определенный состав, и согласно исследованиям по структуре основных нитратов висмута [400], оно представляет собой оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3] \cdot (\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, катион которого представляет собой две клеткоподобные группы $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$, симметрично связанные двумя мостиковыми атомами кислорода с анионами NO_3^- и молекулами воды.

Синтез основного нитрата висмута осуществляют обычно из металлического висмута, а процесс синтеза включает в себя стадии получения раствора нитрата висмута путем растворения гранул металла или сливания его расплава в раствор азотной кислоты, гидролитическую очистку висмута от примесных металлов добавлением раствора щелочного реагента (аммиака, гидроксида натрия, карбонатов натрия или аммония), промывку осадка водой и его сушку при температуре не выше 40—45 °C [398]. Основными сложностями этого процесса являются стадия получения раствора нитрата висму-

та, связанная с выделением в газовую фазу около 50 % азотной кислоты в виде токсичных оксидов азота [398], по уравнению



а также продолжительность процесса сушки продукта. Однако следует отметить, как показано в главе 3, предварительное окисление металлического висмута позволяет устранить выделение оксидов азота на стадии получения раствора нитрата висмута и сократить расход кислоты, а температура сушки продукта может быть повышена до 100—120 °С, поскольку необратимые изменения и нарушения состава продукта имеют место при температуре выше 120 °С [401].

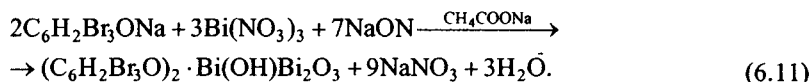
Висмута нитрат основной используется в качестве лекарственной субстанции при изготовлении таблеток викалин, викаир и викрам. Таблетки викалин содержат, согласно фармакопейной статье ФС 42-1616-99, висмута нитрата основного 0,350 г, магния карбоната основного 0,400 г, натрия гидрокарбоната 0,200 г, мелкоизмельченного порошка корневища аира и коры крушины по 0,025 г, рутина и келлина по 0,005 г, вспомогательных веществ (крахмал картофельный, тальк, кислота стеариновая) до получения таблетки массой 1,1 г.

Таблетки викаир, согласно фармакопейной статье ФС 42-1601-94, содержат висмута нитрата основного 0,400 г, натрия гидрокарбоната 0,200 г, мелкоизмельченных порошка корневища аира и коры крушины по 0,025 г, вспомогательных веществ (крахмал, кислота стеариновая, тальк) до получения таблетки массой 1,15 г. По своему составу таблетки викаир соответствуют выпускаемым за рубежом таблеткам ротер [362]. Согласно патенту РФ № 2139080, одна таблетка викрам массой 1,2 г содержит висмута нитрата основного 0,350 г, магния карбоната основного 0,40 г, натрия гидрокарбоната 0,20 г, порошков корневища аира и корня крушины по 0,025 г, а остальное крахмал и стеарат кальция [402].

Наряду с основным нитратом висмута в качестве лекарственных висмутсодержащих препаратов, используемых в медицине, многие годы являются ксероформ и дерматол. Ксероформ (трибромфенолят висмута основной с оксидом висмута) состава $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_2\text{Bi}(\text{OH})\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$, согласно фармакопейной статье ФС-42-2556-88, представляет собой мелкий аморфный порошок желтого цвета, со слабым своеобразным запахом. Он практически нерастворим в воде, спирте, эфире, хлороформе и содержит 50—55 % оксида висмута. Ксероформ оказывает местное вяжущее и антисептическое действие (благодаря висмуту и фенолу), не вызывает раздражения и не оказывает токсичного влияния на организм, даже при нанесении на раны и воспаленные слизистые оболочки. Мазь ксероформная применяется при заболеваниях кожи. Она окрашена в желтый цвет, имеет однородную консистенцию с характерным запахом, а ее состав: 10 г ксероформа и 90 г вазелина [362]. Ксероформ входит в состав бальзамической мази проф. А. В. Вишневого, которая состоит из 3 частей дегтя, 3 частей ксероформа и 3 частей масла касторового.

Ксероформ предложено синтезировать постепенным добавлением к щелочному раствору трибромфенолята натрия нитрата висмута при тщательном перемешивании смеси и при нейтральной реакции среды [403], а также добавлением к раствору трибромфенолята натрия раствора нитрата висмута в водном растворе глицерина [404, 405]. При этом в конце синтеза реакция среды в обоих случаях должна быть нейтральной.

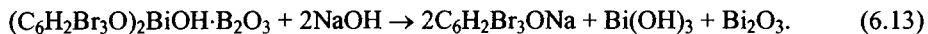
В промышленности процесс синтеза ксероформа состоит из стадий получения слабощелочного раствора трибромфенолята натрия путем добавления раствора едкого натра при перемешивании к водной смеси трибромфенола, а синтез ксероформа осуществляют добавлением раствора нитрата висмута к раствору трибромфенолята натрия в присутствии уксуснокислого натрия и гидроксида натрия по уравнению:



Синтез ксероформа нужно проводить как можно ближе к нейтральной среде, так как в кислой среде происходит разложение трибромфенолята натрия с выделением свободного трибромфенола по уравнению:



а в щелочной среде образующийся ксероформ разлагается на трибромфенолят натрия, гидроксид и оксид висмута:



Ксероформ промывают от трибромфенола при перемешивании с водой при температуре $45 \pm 5^\circ\text{C}$ и сушат при температуре $55 \pm 5^\circ\text{C}$.

Дерматол (галлат висмута основной) состава $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOBi}(\text{OH})_2$, согласно фармакопейной статье ФС 42-2416-94, представляет собой аморфный порошок лимонно-желтого цвета, без запаха и вкуса, практически нерастворим в воде, спирте, эфире и сильно разбавленных кислотах. При нагревании растворим в минеральных кислотах с разложением. Легко растворим в растворе гидроксида натрия с получением раствора, окрашенного в желтый цвет. На воздухе окраска этого раствора приобретает красный цвет, вследствие окисления кислородом воздуха. Дерматол содержит 52—56,5 % висмута в пересчете на оксид. Его применяют обычно наружно как вяжущее и подсушивающее средство при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек (язвы, экземы, дерматиты) в виде присыпки, мази и свечей. Формы выпуска: порошок и 10%-я мазь на вазелине [362].

Синтез галлата висмута основного предложено осуществлять добавлением в нагретый до 60°C раствор галловой кислоты раствора нитрата висмута [403] либо в нагретый до 70°C раствор нитрата висмута добавляют горячий концентрированный раствор галловой кислоты [404] с последующей промывкой осадка водой при $35 \pm 5^\circ\text{C}$ и его сушкой при $45 \pm 5^\circ\text{C}$.

Из монографии [405] следует, что галлат висмута основной может быть получен путем обработки водной смеси гидроксида висмута и галловой кислоты при нагревании на водяной бане и сушке полученного продукта при $65 \pm 5^\circ\text{C}$. В свою очередь гидроксид висмута получают в результате растворения кристаллического нитрата висмута в разбавленной (пл. 1.041) уксусной кислоте, разбавлении полученного раствора (1 : 10) водой и осаждении висмута из раствора добавлением к нему водного раствора аммиака (пл. 0,960).

В последние 5—6 лет на рынки поступил новый висмутовый препарат де-нол и его аналог трибимол, выпускаемые фирмами Gist Brocades (Нидерланды), Torgent (Индия), Eczacıbaşı (Турция), Yamanouchi Europe (Япония). Данный препарат, согласно мнению гастроэнтерологов, относится к числу наиболее эффективных противоязвенных препаратов и должен присутствовать в комплексной терапии практически каждого больного язвенной болезнью двенадцатиперстной кишки [406—408]. Фармакологически активной частью препарата является трикалийевый дицитрат висмута. При использовании препарата де-нол имеет место минимальный уровень рецидивов язвенной болезни после курсового лечения. Применение препарата показано даже в случаях, когда неэффективно лечение циметидином и ранитидином.

В кислой среде желудочно-кишечного тракта де-нол образует на поверхности язв и эрозий защитную пленку, которая способствует их рубцеванию и предохраняет от воздействия желудочного сока. Де-нол увеличивает синтез простагландина E_2 , стимулирующего образование слизи и секрецию бикарбоната. Кроме того, де-нол оказывает бактерицидное действие на *Helicobacter pylori* — микроорганизм, который в ряде случаев способствует возникновению хронического гастрита и рецидивированию язвенной болезни.

Субстанцию аммоний-калий-цитрат висмута для синтеза лекарственных препаратов типа де-нола получают обычно путем растворения в воде цитрата висмута аммиака, лимонной кислоты, гидроксида калия с получением раствора и его распылительной сушки при $220\text{—}240^\circ\text{C}$ [409, 410] или при быстром снижении давления до 27 ГПа [411]. Разработан способ получения трикалий-дицитрата висмута путем обработки водного раствора нитрата висмута аммиаком до щелочного pH, фильтрации полученного осадка, его обработки при нагревании в колбе с обратным холодильником с водным раствором лимонной кислоты для перевода в цитрат висмута с последующим растворением цитрата висмута в воде при добавлении аммиака, гидроксида калия и распылительной сушки полученного раствора [412].

По данным фирмы Gist-Brocades, таблетка де-нола имеет следующий состав:

Ядро:

- | | |
|---|---------|
| а) коллоидный субцитрат Bi в расчете на Bi_2O_3 | 120 мг; |
| б) неактивная субстанция — | |
| цитрат калия | 95 мг |
| цитрат аммония | 15 мг |

кукурузный крахмал	63,5—79,0 мг
повидон К-30	13,1 мг
амберлит IRP-88	23,6 мг
полиэтиленгликоль	6 мг
стеарат магния	2,0 мг

2. Покрытие:

гидроксипропилметилцеллюлоза	12 мг
полиэтиленгликоль	2 мг

Наряду с твердыми разработаны также жидкие пероральные лекарственные формы для лечения диареи, колитов, язв и заболеваний пищеварительного тракта. Жидкие лекарства представляют собой водные суспензии, содержащие цитрат висмута, гидроксид калия, лимонную кислоту и водный раствор аммиака [413—415].

Из жидких лекарственных средств в последние годы предложен противоязвенный и антидиарейный препарат десмол, выпускаемый в США. Этот препарат оказывает также обволакивающее и противомикробное действие. Образует нерастворимое защитное покрытие в месте локализации язвы. Повышает устойчивость слизистой оболочки к воздействию пепсина, соляной кислоты и ферментов. Повышает выработку слизи в желудке и улучшает ее защитные свойства. Препарат обладает неспецифическим противодиарейным действием; обычно диарея купируется в течение 24 ч [416].

Лекарственной субстанцией в этом препарате является висмута субсалицилат, и в 100 мл жидкого препарата десмол с pH 4,0—6,0 содержится, г: субсалицилат висмута — 1,75; магния алюминия силикат — 1,4; метилцеллюлоза — 1,0; метилсалицилат — 0,12; салициловая кислота — 0,07; сахарин натрия — 0,06; натрия салицилат — 0,06; Fdand C Reds — 0,008; FD and C Red3 40 — 0,004; гидроксид натрия и хлористоводородная кислота (для регулирования pH); деионизированная вода — до объема 100 мл.

На основе субсалицилата висмута предложен также лекарственный препарат следующего состава, %: субсалицилат висмута — 3,51, алюмосиликат магния — 0,986; метилцеллюлоза — 1,08, красители — 0,042, сахарин натрия — 0,061, салицилат натрия — 0,06, салициловая кислота — 0,07, метилсалицилат — 0,088, мятное масло — 0,0074, бензойная кислота — 0,05, сорбиновая кислота — 0,025, вода — до объема 100 мл [385]. Условия получения окрашенных фармацевтических суспензий на основе субсалицилата висмута и содержащих красную краску приведены в патенте [417].

Наряду с жидкими лекарствами выпускается десмол в виде жевательных таблеток, представляющих собой круглые плоские розового цвета ароматизированные таблетки без оболочки со скошенными краями и гладкой поверхностью.

В настоящее время одним из наиболее известных противоязвенных средств в странах Западной Европы и в Америке является ранитидин-цитрат висмута (Пилорид), выпускаемый фирмой Glaxo Wellcome (Великобритания). Ранитидин-цитрат висмута ($C_{13}H_{22}N_4O_3S-Bi-C_6H_8O_7$) — оригинальное вещество с уникальными физико-химическими свойствами: оно сочетает антисекретные эффекты ранитидина и гас-

тропротективные и бактерицидные свойства в отношении *Helicobacter pylori* соединений висмута.

Пилорид является блокатором гистаминовых H_2 -рецепторов с бактерицидным действием на *Helicobacter pylori*. Подавляет базальную и стимулированную секрецию желудочного сока, уменьшая как объем его секреции, так и содержание соляной кислоты и пепсина в секрете. Цитрат висмута оказывает бактерицидное действие на *Helicobacter pylori* *in vitro* и защитное действие на слизистую оболочку желудка [416].

В ходе фармакологических исследований было установлено, что абсорбция висмута из ранитидин-цитрата висмута составляет менее 1 % вводимой дозы висмута как у здоровых добровольцев, так и у пациентов с язвой желудка и двенадцатиперстной кишки. Скорость абсорбции ранитидина и висмута достаточно быстрая, пик их уровней в плазме крови обычно колеблется в пределах 1—3 ч и 15—60 мин соответственно. Основная часть висмута проходит через желудочно-кишечный тракт в неизменном виде [418].

На основе ранитидин-цитрата висмута предложен ряд лекарственных препаратов [419—421]. Согласно патенту [419], таблетка препарата содержит, мг: активного ингредиента — 200, безводного карбоната натрия — 19, микрокристаллической целлюлозы — 149,6, поливинилпирролидона — 7,6, стеарата магния — 3,8.

5.9. Стекла и керамика

Стеклообразное состояние — это аморфное состояние вещества, формирующееся при затвердевании переохлажденного расплава. Обратимость перехода из стеклообразного состояния в расплав и наоборот (стеклование) является особенностью, которая отличает стеклообразное состояние от других аморфных состояний. Постепенное возрастание вязкости расплава препятствует кристаллизации вещества, т.е. переходу к термодинамически более устойчивому кристаллическому состоянию с меньшей свободной энергией. Процесс стеклования характеризуется температурным интервалом. Переход вещества из стеклообразного состояния в кристаллическое является фазовым переходом 1-го рода.

В стеклообразном состоянии может находиться значительное число простых веществ, оксидов, халькогенидов, галогенидов, карбонатов. Многие из этих веществ составляют основу сложных по составу стекол.

Вещества в стеклообразном состоянии в среднем изотропны, хрупки, имеют раковистый излом при сколе, часто прозрачны в широком диапазоне электромагнитных волн. Местные механические напряжения и неоднородность структуры вещества обуславливают двойное лучепреломление в стеклах. Практически все стекла слабо люминесцируют. Для усиления этого эффекта в них добавляют активаторы — РЗЭ, уран

и др. Используя вспомогательное излучение большой мощности (накачку) и подобранные активаторы, получают мощное когерентное излучение (твердотельные лазеры). Вещества в стеклообразном состоянии, как правило, диамагнитны, примеси оксидов РЗЭ делают их парамагнитными. Из некоторых стекол специального состава получают ситаллы — материалы, состоящие из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стекловидной фазе. По электрическим свойствам большинство стекол — диэлектрики (силикатные стекла), но есть и полупроводниковые, и металлические стекла [422].

В 1978 г. впервые было обнаружено стеклообразование в нетрадиционной тройной оксидной свинец-висмут-галлатной системе. Стекла нового вида имеют пропускание в ИК-области до 8 мкм, высокие показатели преломления (до 2,4) и плотность. С этого времени проводятся исследования систем, в которых стеклообразователем является четырехкоординированный галлий. Тройная система $\text{RO}_{0,5}\text{--BiO}_{1,5}\text{--GaO}_{1,5}$ (R — щелочной металл) изучена в [423]. Для R — Li, K, Cs области стеклообразования зависят от радиуса щелочного катиона, они максимальны для Cs-содержащих и минимальны для Li-содержащих. Определенный методом ДСК интервал между температурами стеклования и кристаллизации составляет 50—100 °C, увеличиваясь при замещении оксида висмута на оксиды щелочного металла или галлия. Температуры отжига, деформации и стеклования возрастают при замещении щелочного оксида на оксид висмута или же последнего на оксид галлия. При кристаллизации методом РФА обнаружены полиморфные оксиды висмута. Граница пропускания в ИК-области составляет 8 мкм, длина волны отсечки (50%-е пропускание при толщине образца 2 мм) 6,4—6,8 мкм. Стекла имеют нелинейную оптическую чувствительность. Для них характерно высокое электрическое сопротивление при постоянном токе на уровне $10^8\text{--}10^{10}$ Ом·см при 250 °C, энергия активации электропроводности 25—28 ккал·моль⁻¹.

Образование стекол с высокими показателями преломления и плотностью в многокомпонентных оксидных системах на основе оксида висмута рассмотрены в [424]. В том же сборнике представлены и другие доклады, касающиеся физико-химического анализа систем на основе оксида висмута.

Новый тип аморфных стеклянных материалов, включая методы приготовления и свойства, описан в обзоре [425], содержащем 20 ссылок. Основное внимание уделено применению этих материалов в современной оптике и ИК оптических волокнах. В результате изменения химического состава и применения специальной техники синтеза возможно изменять оптические, спектральные, технологические и другие свойства стекол. Рассматриваются оксидные, галидные, халькогенидные и смешанные по составу стекла. Обсуждается проблема структурных изменений в отдельных сортах стекол. Рассматривается применение стекол в создании ИК-световодов.

Стекла висмутово-свинцово-силикатные, висмутово-свинцово-боратные, висмутово-свинцово-фосфатные и оксидные, их структура, ИК-спектры, оптические и маг-

нитные свойства и области возможного использования подробно рассмотрены в обзоре [426].

Термические, электрические и структурные характеристики стекол состава $y \cdot \text{Li}_2\text{O}_4(1-y)[x\text{Bi}_2\text{O}_3(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3]$ при $y = 0,4$ и $0,5$ исследованы в [427]. Наблюдаемое уменьшение температуры стеклообразования T_g с увеличением содержания Bi_2O_3 приписано увеличению числа несвязанных атомов кислорода из В–О-связей, а также относительно слабых Вi–О-связей. На зависимости проводимости от содержания Bi_2O_3 обнаруживаются два максимума при содержании Bi_2O_3 0,2 и 0,5 мол. % для $y = 0,5$. Это интерпретировано в терминах собственного вклада как компонента смеси и модифицирующего действия Bi_2O_3 на стекла соответственно. Для стекол с $y = 0,4$ проводимость слабо возрастает при содержании Bi_2O_3 0,2 мол. %, что объясняется вкладом оксида висмута как компонента смеси. Для образцов с $y = 0,5$ число несвязанных атомов кислорода из В–О-связей увеличивается с ростом содержания Bi_2O_3 в интервале от 0,2 до 0,8 мол. % и достигает максимального значения при содержании Bi_2O_3 0,6 мол. %, где проводимость также достигает максимального значения.

Стекла в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--RO--Li}_2\text{O}$ ($R = \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba), обогащенные Li_2O , изучены в [428]. Область существования стекол увеличивается с ростом ионного радиуса $R(2+)$. Выявлено влияние замещения Bi_2O_3 на Li_2O на температуру стеклования, плотность и молярный объем. Стекла прозрачны в ИК-области до 9 мкм, но имеют пик поглощения возле 7,1 мкм из-за присутствия ионов CO_3^{2-} , когда стекла образуются при относительно низкой температуре за короткое время. Электропроводность стекол увеличивается с ростом концентрации ионов Li^+ , и максимальная величина проводимости $4 \cdot 10^{-8}$ См/см достигается для состава стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Sr}_{0,70}\text{Li}_2\text{O}$ при комнатной температуре.

Вi-купратные стекла при вариации состава изучены в [429] на предмет установления частотной зависимости электропроводности. Сделан вывод, что коррелированный барьерный захват электронов между ионами Cu^+ и Cu^{2+} в стеклах является наиболее предпочтительным механизмом их проводимости.

Вi-фосфатные стекла получены сплавлением Bi_2O_3 и P_2O_5 в [430]. Цитированные авторы изучили влияние температуры отжига на эластичные свойства этих стекол и установили увеличение модуля Юнга с ростом температуры отжига.

Висмутборатные стекла, их получение, свойства и структура описаны в [431].

Стекланная композиция, содержащая, %: Bi_2O_3 20—40; SiO_2 40—60; Al_2O_3 0—6; MgO 0—5; CaO 0—8; $\text{MgO} + \text{CaO}$ 0—10; SrO 0—10; BaO 0—10; ZnO 0—10; ZrO_2 0—10; Li_2O 0—2; Na_2O 0,5—10; K_2O 3—15; $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 7—17; CeO_2 0,5—5; Sb_2O_3 0—1; As_2O_3 0—1, имеет высокую прозрачность и способность поглощать рентгеновские лучи [432].

Висмутсодержащие стекла, не содержащие свинца и предназначенные для изоляции, предложены в [433]. В их состав входят, %: Bi_2O_3 5—35; $\text{BaO} + \text{SrO}$ 5—40; ZnO 0—9; CaO 0—10; SiO_2 0—8; Al_2O_3 0—5.

Bi_2O_3 использовался для замещения Al_2O_3 в $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ -стеклах в [434]. Обсуждается роль иона Bi^{3+} в формировании структуры и свойств стекол. Различие в структуре и свойствах стекол, содержащих ионы Al^{3+} и Bi^{3+} , определяется большими размерами и поляризуемостью иона Bi^{3+} , а также участием $6s^2$ неподеленной электронной пары в формировании фосфатной сетки.

Исследование областей кристаллизации и ее энергии активации для стекол состава $\text{Bi}_{10}\text{Se}_{80}\text{In}_{10}$ — халькоген методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено в [435].

Структурные исследования стекол $\text{Ge}-\text{Bi}-\text{S}$ методом КР-спектроскопии выполнены в [436].

$\text{Zn}-\text{Bi}$ -оксидные стекла, содержащие 10—25 мол. % ZnO толщиной 0,35—0,42 см, приготовлены и изучены в [437]. Определены физические свойства: молярный объем, число ионов на 1 см^3 , поляронный радиус и др. Поляронный радиус составляет $1,85\text{ \AA}$, что соответствует поляронам малого радиуса. Измерение электропроводности выполнено в интервале температур 443—573 К и обнаруживает линейную зависимость. Определены положения уровня Ферми и локальные состояния в запрещенной зоне.

Стекла с градиентом показателя преломления получали с использованием гелей в системах $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ и $\text{SiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ в качестве исходных веществ. Гели получали при комнатной температуре и подвергали специальной термической обработке при 1000°C для уплотнения. В ходе уплотнения изучалась структура исследуемых материалов [438].

В оксидных стеклах экспериментально обнаружено поведение осцилляций при релаксации структуры [439]. Предложена кинетическая модель процесса релаксации как многостадийного процесса кластерообразования. Релаксация структуры наблюдается в оксидных системах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ в ходе термической обработки в области стеклообразования и после обработки импульсным магнитным полем.

Тонкие стеклянные пленки состава $\text{Ge}_{0,20}\text{Te}_{0,75}\text{Bi}_{0,05}$ различной толщины облучали светом с различной экспозицией при различных температурах и измеряли их электропроводность [440]. Электропроводность постепенно уменьшалась со временем и достигала насыщения, а энергия активации возрастала. Авторы [440] объяснили эти результаты постепенным заполнением вакантных электронных состояний на границе раздела полупроводник—металл.

Золь—гель-метод был использован для изучения влияния состава и времени старения растворов предшественников на фазовый состав, структуру и оптические свойства а также адгезию к поверхности металла тонких пленок в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [441].

В [442] предложены различные аморфные оксиды на основе алюминия: $\text{Al}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{M}_{14}\text{M}_{2y}\text{O}_z$, где $0,0001 < x < 0,10$; M_1 — Si, P, B, Sb, Se, Te, Sn, Zn, In,

Cr, Nb, Sc, Y, Sr, Ba, Ca, Na, Li, Mg, Mn, W, Ti, Zr, Hf, Be или PЗЭ; M_2 —Fe, Ni, Co, Rh, Ru, Re, Cu или Pb; $0 < y_1 < 0,1$; $0 < y_2 < 0,01$; $1,2 < z < 1,5$; и x, y_1, y_2 и z — атомные отношения. Составы представляют собой порошок со средним диаметром частиц 0,1—100 мкм. Порошок получают в результате быстрого охлаждения расплава металлического алюминия и последующего окисления. Формованное изделие получается прессованием полученного порошка при низкой температуре. Кристаллический Al, содержащий оксид, получают термической обработкой аморфного состава при температуре $>700^\circ\text{C}$. Предложенные составы используются в виде порошка и формованного изделия в частях машин, в электронике и для получения катализаторов, адсорбентов.

Стекланные сферические беспористые порошки состава, %: SiO_2 (2—15), Bi_2O_3 (25—70), Bi_2O_3 (2—20) и RO, где R — Zn и/или Ba (10—50), с точкой плавления в интервале $450\text{—}600^\circ\text{C}$ и диаметром частиц 0,1—10 мм получают распылением растворов или золь при температуре 1800°C с последующим охлаждением. Порошки особенно пригодны для фотолитографии и изготовления стекланных тонкопленочных подложек [443].

Висмутосодержащим стеклам как материалам для оптоэлектроники посвящена работа [444]. Исследовано влияние оксида висмута на структуру и свойства высоко-свинцовых стекол (11,4—16,4 мол. % PbO) при замещении до 0,5 мол. % PbO на Bi_2O_3 . Максимальная температура трансформации наблюдается в области концентрации Bi_2O_3 3 мол. %, что приписывают “двухионному” эффекту. Показатель преломления и микротвердость имеют экстремумы при различных концентрациях Bi_2O_3 . Изменение показателя преломления связано с уменьшением поляризации кислорода в Bi-содержащих стеклах, поскольку, как показал рентгенодифракционный анализ, уменьшается межатомное расстояние Bi—O и Pb—O. Поверхностные свойства изменяются в результате обеднения поверхности стекла тяжелыми металлами, о чем свидетельствуют также результаты РФЭС. После нагревания в водородной атмосфере в Bi—Pb-содержащих стеклах, в отличие от чисто свинцовых, происходит восстановление только висмута, тогда как свинец остается в окисленном состоянии. Поэтому Bi-содержащие стекла, имеющие более высокую поверхностную электропроводность, весьма перспективны для использования в качестве материалов для оптоэлектроники, а также для производства микроканальных плат.

Акустооптическая эффективность висмутосодержащих галлатных стекол рассмотрена в [445]. Для компонентов стекол установлены парциальные коэффициенты, характеризующие их влияние на акустооптическую эффективность материала. Интерпретация полученных результатов проведена с учетом деформационно-поляризационных свойств оксидов и их роли в структуре стекла.

Нерезонансного типа оптически нелинейные стекла, содержащие Bi_2O_3 , предложены в [446]. Цитированные авторы приписали нелинейность этих стекол большой молярной рефракции, обусловленной присутствием Bi_2O_3 и связанной с чисто электронной поляризацией.

Полупроводниковые стекла состава $\text{Pb}_{20}\text{Ge}_{19}\text{Se}_{61}$ после облучения пучком ионов никеля и отжига при 100—220 °С обнаруживали появление электрически активных дефектов и соответствующих локальных состояний вблизи уровня Ферми. В полупроводнике возникает негомогенность в виде распределения простых дефектов и кластеров в объеме материала. Примеси переходных металлов, например никеля, имеющего незаполненный электронный d -подуровень, даже при небольших концентрациях (приблизительно 0,2 ат. %) при ионной бомбардировке с интенсивностью $2 \cdot 10^{13}$ ион/см², приводят к возникновению значительных изменений в электронных транспортных свойствах полупроводника [447].

Исследование кристаллизации стекол в магнитном поле в системе Bi–Pb–Fe–Cd–O показало, что образуются в том числе фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и BiFeO_3 . Образование BiFeO_3 приводит к сильному увеличению намагниченности образцов. Рассмотрен механизм кристаллизации BiFeO_3 на основе поведения ионов Fe^{3+} [448].

Кристаллизация титаната стронция SrTiO_3 со структурой перовскита в алюмосиликатной и боросиликатной стеклокерамических системах затруднена. Добавление K_2O улучшает ситуацию. Но введение Bi_2O_3 в качестве затравки для зародышеобразования значительно улучшает кристаллизацию и микроструктуру фазы. Стеклокерамические образцы SrTiO_3 были получены в интервале температур 850—950 °С. Диэлектрические характеристики исследованы в интервале температур от комнатной до 250 °С в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц. Определены величины диэлектрической постоянной и вклад в диэлектрические свойства систем кристаллов, стекла и их поверхности раздела [449].

Керамические оксидные материалы [450] обычно готовят смешиванием исходных оксидов или солей металлов с последующим обжигом. В зависимости от плотности, обусловленной химическим и гранулометрическим составом исходных веществ и степенью обжига, керамические материалы подразделяют на пористые (водопоглощение более 5 %) и спекшиеся (водопоглощение менее 5 %). Применения керамических материалов самые разнообразные, в том числе технические (электро-, радио- и др.). При обжиге керамической массы протекают сложные физико-химические процессы (дегидратация, диссоциация, полиморфные превращения, реакции окисления и восстановления и др.). Степень спекания повышается с ростом температуры, и при этом снижается пористость и уменьшаются размеры образца, увеличиваются его прочность, химическая стойкость и диэлектрические свойства. Во многих случаях процессы спекания керамик протекают с участием жидкой фазы, образующейся из основных кристаллических фаз и способствующей образованию эвтектик.

Среди технических керамик широкое применение нашла титаносодержащая керамика, которая изготавливается на основе оксида титана с добавлением оксидов других металлов, таких как MgO , CaO , ZnO , BeO , ZrO_2 и др. Свойства такой керамики определяются соотношением TiO_2 и добавки, а также свойствами образующейся

при взаимодействии TiO_2 и добавки кристаллической фазы. Так, керамика, содержащая преимущественно TiO_2 (до 80 %), характеризуется малыми диэлектрическими потерями и высокой диэлектрической проницаемостью, небольшим положительным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости. Керамика на основе кристаллов CaO-TiO_2 , BaO-TiO_2 и др. со структурой перовскита отличается очень высокой диэлектрической проницаемостью и обычно является сегнетоэлектриком, а титанаты циркония ($\text{ZrO}_2\cdot\text{TiO}_2$) — малым отрицательным значением температурного коэффициента диэлектрической проницаемости.

Керамику получают главным образом методами порошковой металлургии. Так, пьезоэлектрическую керамику со структурой перовскита, содержащую PbTiO_3 и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, изготавливают мокрым смешиванием, сушкой, прокаливанием при 830—850 °C в течение 3—5 ч, мокрым помолом в шаровой мельнице (15 ч), полусухим прессованием, спеканием при 1130—1150 °C в течение 2 ч. Большинство керамик подобного типа имеют структуру перовскита, наличие которой считают очень важным для проявления пьезоэлектрических и пирозэлектрических свойств. К их числу можно отнести недавно синтезированную керамику с малым содержанием свинца либо с его полным отсутствием состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Отдельное место среди керамических материалов занимают керметы (керамико-металлические материалы). Это гетерогенные композиции из металлов и неметаллов, сочетающие тугоплавкость, твердость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью, термостойкостью и др. свойствами металлов. В качестве неметаллических компонентов используют различные тугоплавкие оксиды, металлоподобные соединения переходных металлов (карбиды, бориды, нитриды), некоторые силициды и др. неметаллические вещества, отличающиеся химической стойкостью, высокой твердостью и высокой температурой плавления. В качестве металлической составляющей керамик используют главным образом металлы и сплавы группы железа (Fe, Ni, Co) и переходные металлы VI группы (Cr, Mo, W), иногда легкие металлы (Al и др.). Для получения компактных композиций, сочетающих свойства исходных компонентов, стремятся обеспечить в керамике прочные межфазные связи. При этом существенное значение имеют характер взаимодействия фаз на поверхности их раздела, возможность образования тонких, равномерно распределенных прослоек промежуточного состава (ограниченные твердые растворы, соединения типа шпинелей и др.). Иногда металлический компонент вводят в расплавленном состоянии (спекание с участием жидкой фазы).

Для получения керамик, прочных и устойчивых в широком диапазоне температур, необходимы дисперсность и равномерное распределение компонентов; ограничение вплоть до высоких температур взаимной растворимости компонентов; близкая величина коэффициентов термического расширения обоих компонентов; отсутствие в компонентах полиморфных превращений, сопровождающихся значительным изменением объема и свойств компонентов и др.

Соединения висмута привлекают внимание исследователей при разработке современных керамик и керметов. Сведения о работах в этой области, выполненных за последний период, приведены ниже.

Систематическое изучение оксидных соединений висмута со слоистой структурой и высокой диэлектрической проницаемостью и керамических материалов на их основе предпринято в [451]. Показано, что диэлектрическая проницаемость >1000 может быть достигнута в керамическом материале состава $\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{O}_{24}$. Это позволяет использовать его для изготовления высоковольтных емкостей. Диэлектрические свойства этой керамики могут быть улучшены при ориентации зерен в направлении, перпендикулярном осям поляризации. Такого рода керамика с ориентированными зернами имеет преимущества для использования в качестве емкостного материала.

Структура, фазовые превращения и диэлектрические свойства висмутосодержащей керамики состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ со структурой пироклора описаны в [452]. Исследовано соотношение между орторомбической и кубической структурами. Обсуждается влияние висмута на разупорядочение кубической структуры. Отмечаются превосходные диэлектрические свойства, низкие диэлектрические потери, высокая диэлектрическая постоянная со стабильными частотной и температурной зависимостями.

Монофазные керамические порошки получали прокаливанием в течение 2,5—24 ч при 800°C . Морфология частиц, близкая к сферической, не зависела от времени прокаливания. Образцы, полученные горячим прессованием при 1050°C , обнаруживают преимущественную ориентацию, убывающую в последовательности: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} > \text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15} > \text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [453].

Керамический материал состава $\text{Bi}_{16}(\text{Sr,Ca})_{14}\text{O}_{38}$ синтезирован и структурно охарактеризован в [454]. Рентгеновские дифракционные исследования структуры тройного оксида приблизительной формулы $\text{Bi}_{14}(\text{Sr,Ca})_{12}\text{O}_{33}$ показали, что после очистки кристаллы имеют состав $\text{Bi}_2\text{Sr}_{0,68}\text{Ca}_{1,07}\text{O}_{4,75}$ или $\text{Bi}_{16}\text{Sr}_{5,44}\text{Ca}_{8,56}\text{O}_{38}$. Обнаружено, что ионы Sr и Ca взаимно замещают друг друга. Обсуждается структура этого соединения. Авторы [454], однако, не указывают областей возможного применения этой керамики.

На основе композиций металлический висмут—керамика разработан новый тип материалов с положительным температурным коэффициентом сопротивления. Композиты $\text{Bi/SrBi}_4(\text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,05})_4\text{O}_{15}$ с различным содержанием Bi были приготовлены методом порошковой металлургии. Образцы с $x = 0,73\text{--}0,80$ в композитах $x\text{Bi}_{1-x}\text{SrBi}_4(\text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,05})_4\text{O}_{15}$, отожженные при 1075°C в течение двух часов в атмосфере аргона, обнаруживали положительный температурный коэффициент сопротивления при температуре плавления металлического висмута 270°C . Композиты представляют собой микроструктуры, в которых частицы металлического висмута диспергированы в $\text{SrBi}_4(\text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,05})_4\text{O}_{15}$ керамической матрице. Ту же технику применяли для других керамических матриц. Композиты Bi/TiO_2 и $\text{Bi/Al}_2\text{O}_3$ при тех же тем-

пературах так же обнаруживали положительный температурный коэффициент сопротивления керамической матрицы [455].

Материал состава $\text{Bi}_{15-x}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_x\text{O}_{3-d}$ со структурой флюорита и содержанием меди $x = 0,005 - 0,015$ использован для приготовления мембраны толщиной 1—3 мм. Синтез материала осуществлялся из соответствующих порошков цитратным методом. Проникновение кислорода через эти мембраны при 800 °С изучали с целью выяснения механизма транспорта. Наблюдалась обратно пропорциональная зависимость диффузионного потока от толщины мембран, что свидетельствует об объемной диффузии. Энергия активации диффузии кислорода через мембраны составила 136, 113 и 80 кДж/моль при содержании CuO 0,75 мол. % и толщине мембран 0,25; 0,5 и 0,75 мол. % соответственно [456].

Новый способ приготовления наночастиц с контролируемыми размерами, внедренных в матрицу в керметах Bi-SiO_x , рассмотрен в [457]. Керметы были приготовлены введением нейтральных Bi -кластеров в расплавы SiO_x . Рассмотрены структурные свойства новых керметов. Кластеры формировались из газовой фазы. Внедрение кластеров в матрицу стабилизировало их размеры и структуру. Следовательно, керметы состоят из нанозерен Bi с распределением их по размерам, соответствующим распределению по размерам свободных кластеров. Более того, размеры и концентрация зерен не зависят от концентрации металла ниже 10 %. Этот результат очень важен для изучения влияния указанных двух параметров на физические свойства гранулярных материалов.

Синтез нанокомпозитов висмута в металлическо-стеклянных матрицах на основе алюминия осуществляли путем быстрого затвердевания [458]. Показано, что вынужденное плавление и затвердевание внедренных частиц висмута нанометровых размеров приводит к формированию симметрии, родственной многосферным частицам. Частицы висмута обнаруживают значительное снижение объемной точки плавления (свыше 100 К), требуя выигрыша свободной энергии более чем $0,7-10^8 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$. Это не объясняется зависимостью точки плавления от размера частиц и представляет собой внутреннее свойство многосферных частиц.

Приготовление пористой керамики из нитрида кремния описано в [459]. Поры образуются в зернах Si_3N_4 как трехмерные структуры. После приготовления керамика приводится в контакт с кислотой, в результате чего происходит по крайней мере частичное растворение и удаление компонентов, включенных в Si_3N_4 , таких как оксиды редкоземельных металлов, оксиды переходных металлов или Bi_2O_3 . Пористая керамика имеет чрезвычайно высокую устойчивость к кислотам и щелочам, высокую прочность и пригодна к использованию в качестве фильтров и каталитических устройств.

5.10. Пигменты

Пигменты — тонкодисперсные окрашенные порошки, не растворимые в воде и пленкообразующих веществах, с которыми при растирании образуют дисперсии, называемые красками. Наиболее широко применяют минеральные пигменты на основе оксидов и солей металлов. Основными характеристиками пигментов являются цвет, укрывистость, интенсивность окраски, форма и размер частиц, смачиваемость, маслосмолемкость, удельный и насыпной вес, антикоррозионные свойства, устойчивость к атмосферным воздействиям, свету, теплу, химическая стойкость. Многие из перечисленных характеристик присущи и минеральным пигментам. Помимо лакокрасочной промышленности пигменты применяют в производстве резины, бумаги, линолеума, керамики, цемента, стекла, стеклянных эмалей, пластмасс, косметики и др. В различных областях к пигментам предъявляются свои требования. Так, для резины требуются очень тонкодисперсные, высокоактивные пигменты, активирующие процесс вулканизации. Для керамики, стекла и эмалей — термостойкие и способные хорошо диффундировать в расплавах. Для пластмасс — термостойкие пигменты, способные совмещаться с полимерами, и т.д. [460].

Соединения висмута привлекают внимание в качестве пигментов. Так, характерный минерал висмута бисмин Bi_2O_3 известен под названием висмутовой охры. Информация по применению соединений висмута в качестве пигментов содержится, в частности, в [461—463]. Публикации по разработке висмутовых пигментов за последний период приведены ниже.

Пигменты на основе ванадата висмута моноклинной структуры и общей формулы $\text{Bi}[\text{V}_{1-x}\text{P}_x]\text{O}_4$ при x от 0 до 0,1 предложены в [464]. Отличительной особенностью этих пигментов является степень белизны 80 % и т.н. угол цвета 89—95. Для получения пигментов щелочной раствор ванадата щелочного металла или аммония смешивают с кислым раствором соли висмута в присутствии растворимых фосфатов, вводят щелочь и устанавливают величину pH в интервале 3—6,5; проводят нагрев до 100 °С; через 0,5—5 ч продукт отделяют и прокаливают при температуре 300—500 °С.

Желтый пигмент на основе ванадата висмута получен в [465] реакцией обмена между Bi_2O_3 - и V_2O_5 -содержащими компонентами в азотной кислоте при 100 °С. После завершения реакции остаток азотной кислоты удаляют промыванием водой или нагреванием смеси до 160 °С. В дальнейшем освобожденный от нитрата пигмент обрабатывают известными методами (размалывание, сушка и др.). Цветонасыщенный, высококачественный, обладающий блеском желтый пигмент, полученный этим способом, применим в производстве лаков и в качестве красителя для пластмасс. Висмут — ванадатный желтый пигмент — сравнивается с другими неорганическими желтыми пигментами в обзоре [466], не содержащем их формулы и свойства покрытий. Пигменту присущи чистые и яркие тона, хорошая укрывистость, высокие атмосферостойкость и теплостойкость. Он вполне конкурирует с желтыми свинцовыми и

хромовыми пигментами. Процесс изготовления зеленовато-желтого пигмента в виде висмут-ванадат-молибдата при высокой температуре описан в [467]. Свойства этого пигмента сравниваются со свойствами других желтых неорганических пигментов, в частности, ванадата висмута, ранее синтезированного теми же авторами.

Соли висмута входят в состав пигмента [468] наряду с солями родия и хрома, резинатом золота, дибутилфталатом. Оксихлорид висмута BiOCl в качестве пигмента в окрашенных быстросохнущих глянцевых композиционных покрытиях предложен в работе [469]. Представляют интерес сведения [470] о синтезе новых висмутовых оксихлоридов $\text{BiSr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ и $\text{BiCa}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ и перспективах их использования в качестве пигментов. Перламутровый пигмент на основе оксихлорида висмута с улучшенной водостойкостью и его получение описаны в [471]. Суспензию BiOCl при температуре 70°C обрабатывают раствором соли церия, например, CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, при pH, обеспечивающем стабильность соли, например, $\text{pH} = 6,2$. Затем pH повышают до 10 для осаждения на кристаллах BiOCl частиц гидроксида церия $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Перламутровый пигмент, его производство и использование в лаках и красках рассмотрены в [472]. Этот пигмент обладает превосходной устойчивостью к выцветанию. Среди различных вариантов нанесения оксидов металлов, таких как оксиды титана, алюминия, циркония, магния, присутствует и нанесение оксида висмута на поверхность слюды.

Частично закристаллизованные керамические эмалевые композиции, содержащие силикат висмута, предложены в [473]. Эмалевые композиции состоят из оксида, силиката висмута, пигмента и связующего. Силикат висмута, как основной компонент, состоит из кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ и/или Bi_2SiO_5 . В процессе отжига компоненты эмали вступают в адгезионное взаимодействие с подложкой. Керамическая эмаль особенно полезна для нанесения окрашенного бордюра на автомобильные стекла, предотвращающего разрушение защитного от УФ-радиации адгезивного покрытия.

Висмут — ключ к бессвинцовым эмалям. Этот тезис раскрывается в статье [474]. Сообщается о разработке технологии эмалей на основе висмутсодержащих составов взамен свинецсодержащих. Сначала ассортимент желтых, оранжевых и красных эмалей на основе висмутсодержащей системы был ограничен. Однако исследования, осуществленные в связи со спросом на новые эмали, позволили существенно его расширить. Попытки применить эмали на основе цинка показали, что химическая стойкость этих эмалей невелика. Их можно применять, например, в производстве колб осветительных ламп, но нельзя — для хозяйственных стеклоизделий, подвергающихся систематическому воздействию моющих средств. Висмутсодержащие эмали характеризуются достаточно высокой химической стойкостью, они могут быть применены для декорирования сортового и тарного стекла, а также ветровых и боковых автомобильных стекол.

Состав для окраски волос на основе растворимых субнитратных комплексных соединений висмута предложен в [475], а косметический порошок на основе

оксихлорида висмута описан в [476]. Порошок оксида висмута применяют для получения защищающих от УФ-облучения косметических средств. Показано защитное действие от лучей с длиной волны 400 нм, при обеспечении требований, предъявляемых к косметике. Методика включает добавление нитрата висмута к водному раствору, содержащему поверхностно-активные вещества и нагретому до 80 °С, отмывку водой, сушку, прокаливание при 300 °С в течение 2 ч до образования Bi_2O_3 с преимущественным размером частиц ~40 нм. Состав косметики был следующим, мас. %: тальк — 12,8; каолин — 10,0; порошок Bi_2O_3 — 30,0; слюда — 10,0; красный оксид железа — 1,0; желтый оксид железа — 3,0; черный оксид железа — 0,2; твердый парафин — 3,0; микрокристаллический воск — 6,0; пчелиный воск — 2,0; вазелин — 4,5; ланолиновый ацетат — 1,0; разрыхлитель — 6,0; изопропилпальмитат — 10,5; антиоксидант и отдушка [477].

5.11. Другие применения

В этом разделе приведены отрывочные сведения об использовании соединений висмута в самых разнообразных целях, появившиеся в научной литературе за последний период.

Вначале имеет смысл упомянуть о том, что применение висмута и его соединений в различных областях практики требует ясности в вопросе токсичности висмута. Этому посвящен специальный обзор [478].

Оксид висмута Bi_2O_3 предложено использовать в качестве наполнителя антикоррозионных покрытий на поверхности металлов и сплавов. Типичный состав для осаждения на поверхности стали включал ацетофенон, формальдегид и олеиновую кислоту с добавлением NH_4OH и Bi_2O_3 . Длительное нагревание стальных изделий в горячих растворах кислот подтвердило защитные свойства покрытий в отношении коррозии [479].

В связи с этим и другими применениями представляет интерес механохимическая активация порошка Bi_2O_3 , которая изучена в [480]. Определены кинетические параметры процесса. Показано, что имеют место фазовые превращения α -фазы Bi_2O_3 в γ -фазу, а сам процесс активации протекает в две стадии.

В ряде других публикаций содержатся сведения о применении соединений висмута для предотвращения коррозии. Галогениды висмута BiCl_3 и BiI_3 , а также смесь BiI_3 и бензилтиоцианата в качестве ингибиторов коррозии описаны в [481]. Коррозию железа в 0,5 М H_2SO_4 исследовали методом измерения поляризации. Если процесс анодного окисления железа не был подавлен, BiCl_3 не являлся ингибитором коррозии при температурах выше 70 °С. После подавления анодного процесса в результате адсорбции ионов I^- иодид висмута BiI_3 при концентрации 10^{-4} М эффективно подавлял коррозию при 90 °С. Совместное действие 10^{-4} М BiI_3 и $4 \cdot 10^{-3}$ М

бензилтиоцианата обнаруживалось значительным при 90 °C (99,1 % для Fe). Катодный процесс подавлялся покрытием поверхности металлическим висмутом. Расплавленный эвтектический сплав Pb–Bi при контакте с поверхностью стальных изделий в присутствии кислорода образует защитные оксидные покрытия, резко повышающие коррозионную стойкость этих изделий [482]. Цитированные авторы приводят оптимальные составы и температурные и временные режимы нанесения защитных покрытий.

Другое направление развития работ — создание ионообменных висмутовых материалов. Висмутсвинцовые соединения состава $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$ предложено [483] использовать в качестве эффективного анионообменного материала для извлечения галогенид-ионов, таких как хлорид- и иодид-ионы. Синтез, кристаллическая структура и свойства нового неорганического ионообменного материала на основе гидрата Cs–Bi–молибдата изучены в [484]. Синтез и ионообменные свойства антимонита висмута описаны в [485]. Ионообменный материал устойчив в воде, спирте, уксусной кислоте, 1 М H_2SO_4 и в водных растворах LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 и BaCl_2 . Эмпирическая формула представлена в виде $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Соотношение висмута к сурьме, по данным гравиметрического анализа, составило 1 : 1. Определена обменная емкость для различных щелочных и щелочно-земельных металлов. Коэффициенты распределения различных ионов металлов показывают, что антимонит висмута имеет высокое сродство к ионам Ag^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{4+} , Th^{4+} и Zr^{4+} . Соединения висмута состава $\text{Bi}_6\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{6-x}$ предложено использовать в качестве эффективного компонента неорганического ионита [486]. Оксид висмута Bi_2O_3 нашел применение в новом методе фиксации радиоактивного газообразного йода, образующегося в ядерных реакторах, в твердую нерастворимую форму. Выделяющийся при перегрузке ядерного горючего радиоактивный газообразный I_2 растворяют в воде, получаемый водный раствор концентрируют, в концентрат вводят порошкообразный оксид висмута при атомном соотношении $\text{Bi} : \text{O} : \text{I} = 5 : 7 : 1$, величину pH раствора создают добавками NaOH . Метод позволяет связывать в твердый осадок 99,9 % газообразного I_2 [487]. Применение оксида висмута в целях извлечения радионуклидов йода путем перевода в твердую фазу иодид-ионов при их взаимодействии с Bi_2O_3 рассмотрено также в [488]. Радионуклиды висмута из морской воды предложено извлекать с помощью титаната натрия в качестве коллектора [489].

Далее приведены данные о новых областях применения соединений висмута для решения известных проблем.

Диоксид висмута Bi_2O_3 привлек внимание при изучении атмосферных аэрозолей. Были использованы возможности получения частиц различных материалов с радиусом от 0 до 18 ± 8 нм с помощью специального генератора. Изучены аэродинамические и адсорбционные свойства фрактальных агрегатов PbI_2 и Bi_2O_3 . Изучены характеристики частиц — аэродинамический радиус, удельная поверхность, пористость и др. [490].

Соединения висмута нашли применение в целях подавления пламени и поглощения дыма [491]. Частицы гидратированных солей, органических фосфатов, боратов металлов, полиамидов, соединения молибдена, металлоцены, соединения сурьмы, цинка или висмута восстанавливают с образованием частиц коллоидных размеров и используют для подавления пламени или поглощения дыма. Указанные соединения придают способность к подавлению пламени нитям, текстилю, полимерным частицам, бумаге.

Соединения висмута традиционно применяют при изготовлении легкоплавких сплавов и припоев. Так, широко известный сплав Вуда — эвтектика в системе Sn—Bi—Pb—Cd — имеет температуру плавления 75 °С. Такие сплавы используют для изготовления матриц, моделей и форм для литья пластмасс и заливки абразивных материалов, для легкоплавких пробок в системах противопожарной сигнализации и т.п.

Сплав олова и висмута ($T_{пл} = 137$ °С) в виде легкоплавкого временного металлического сердечника предложено использовать при изготовлении сложных по конфигурации трубопроводов и шлангов из пластмасс для автомобилей. Сердечник отливают в форме, впрыскивают расплавленный полимер, охлаждают изделие, извлекают его из формы и выплавляют сердечник погружением композитного материала в ванну с нагретым глицерином, где при $T = 180$ °С его удаляют. Подобным же образом скрепляют отдельные участки трубопроводов и топливопроводов в автомобилях. При этом получают полые профили, которые отличаются по сравнению с трубами из алюминия меньшей стоимостью и на 30—50 % меньшей массой, могут иметь сложную конфигурацию, легко скрепляются сваркой, обеспечивают заметную экономию топлива при работе автомобиля и меньший выброс экологически опасных веществ в окружающую среду [492].

Сплав Sn—Bi предложено использовать в качестве наполнителя резины [493].

Так же не содержащий свинца припой состава Sn—Bi—In—Zn предложен в [494]. Термодинамическое исследование четверной системы было выполнено в терминах фазового равновесия. На основе расчетов фазового равновесия были выделены несколько специфических сплавов и проанализированы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Жидкие фазы существовали при температурах выше 200 °С, но линии солидуса располагались в интервале температур 130—180 °С. Изучено взаимодействие сплавов с медной подложкой и обнаружено образование на границе раздела интерметаллической фазы Cu_5Zn_8 вместо обычно наблюдаемых Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn фаз в Sn-содержащих припоях.

Синтез и агрегация субмикронного порошка Bi—Sb сплава описаны в [495]. Порошки, содержащие от 6 до 20 ат. % сурьмы, были приготовлены испарением смеси Bi и Sb в аргон-водородной атмосфере. Порошок охарактеризован различными физико-химическими методами. Изучено влияние параметров испарения на выход порошка, его морфологию и микроструктуру. Авторы [495] показали возможность контролируемого синтеза порошка с размером частиц от 25 до 0,8 мкм. Установлено влияние

морфологии ультратонкого порошка на микроструктуру объемных сплавов, приготовленных холодным прессованием порошков. Интерметаллическое соединение $PbBi$ изучено методом термического анализа при повышенных температурах [496].

Слиток красной латуни, содержащей нетоксичный висмут, обладает примерно теми же механическими свойствами, что и содержащей свинец. Сплавы $CuSn_3Zn_8$ с содержанием висмута, как и свинца, на уровне 2—7 мас. % подобны по микроструктуре, поведению при плавке. Введение в сплав висмута вместо свинца не увеличивает хрупкости материала [497].

Интерметаллические сплавы $Bi_{0,24}Sb_{1,76}Te_3$ изучены в отношении их структуры и электрофизических свойств при отклонении состава от стехиометрии [498]. Трехкомпонентные $Bi-As-Sb$ и четырехкомпонентные $Bi-As-Sb-P$ системы, фазовые равновесия в них и твердые растворы описаны в монографии [499]. Кластеры, содержащие осмий, германий, олово, свинец, мышьяк, сурьму и висмут, описаны в обзоре [500], содержащем 44 ссылки. Рассмотрены методы синтеза, структурные особенности, их описание с позиций смешанно-металлических кластеров, содержащих элементы главных и побочных подгрупп.

Предложен [501] не содержащий Pb припой состава Zn — 4—6 %, Bi 10—16, Cu 0,1—2 % и олово для баланса. Альтернативная композиция дополнительно включает Ag и In . Припой может быть покрыт органической пленкой для предотвращения окисления. Пайка осуществляется при температуре 220—230 °C. Близкий к $Sn-Zn$ по составу припой описан в [502]. Это сплав $Sn-Zn-Bi-In-Ag$, который имеет улучшенные характеристики в сравнении со сплавом $Sn-Zn$.

Далее следуют новые примеры использования соединений висмута в технике. Органовисмутовые полимеры предложено использовать в качестве рентгеноконтрастных материалов [503]. Синтезированы стирилдифенилвисмут и др. висмутовые полимеры, при этом мономер полимеризуется и сополимеризуется по радикальному и анионному механизмам, а при иницировании полимеризации разрывается связь $Bi-Ph$. Приведены сведения о температуре стеклования и радиозащитных свойствах полимеров. Известно применение солей висмута в качестве рентгеноконтрастных объектов при изготовлении формованных изделий [504]. Оксиды висмута нашли применение в качестве наполнителя огнестойкого звукоизолирующего материала [505]. Тонкие пленки и защитные покрытия — это еще одно из направлений исследований висмутовых материалов. Тонкие оксидные пленки золото—висмут и алюминий—висмут изучены в [506] методами электронной спектроскопии и масс-спектрометрии. Современные пленки для контроля за солнечной радиацией получают магнетронным распылением металлов Cr , Ni и сплавов Ni/Cr , а также субоксидов Ti , Bi и Nb , и нанесением их на подложку. Толщина, структура и морфология пленок поддаются регулированию, что позволило получить пленки с улучшенными характеристиками для солнечной энергетики [507]. Химически осажденные двухслойные покрытия на стекле для контроля и ограничения пропускания солнечной радиации предложены в

работе [508]. Покрытия состоят из слоя Bi_2S_3 толщиной 0,05 мкм и слоя Cu_xS толщиной 0,1—0,24 мкм. Покрытие пропускает 18—25 % солнечной радиации и существенно снижает перегрев зданий и архитектурных сооружений. Блестящие декоративные покрытия сплавами олово—висмут, полученные электроосаждением, описаны в [509]. Рост и коалесценция тонких пленок металлического висмута изучены в [510] методами эллипсометрии и электронной микроскопии. Пленки наносили термическим напылением на оксидированную и нагретую до 343 К кремниевую подложку. Пленки образуются в результате появления островков толщиной около 8 нм и их слияния. Зерна имеют преимущественную ориентацию ромбоэдрическими плоскостями (III) параллельно поверхности. Электрические свойства висмутовых пленок исследованы в [511] методом электрического поля. Экспериментальные данные проанализированы с позиции теории полиметаллических пленок. Тонкие полиметаллические висмутосодержащие пленки состава Cu—In—Bi—Sn—W—Ag и Zn—Cu—In—Bi—Sn—W охарактеризованы в [512].

В электронной и полупроводниковой технике продолжают исследовать возможности применения соединений висмута. Bi_2O_3 применяют в качестве активатора термического окисления арсенида галлия GaAs [513]. Используют как индивидуальные оксиды Bi_2O_3 и Sb_2O_3 , так и их смеси. Зависимость скорости термического окисления от состава смеси оказалась нелинейной. Это является следствием взаимодействия активаторов. Адсорбция ионов висмута использована для пассивации поверхности Si (001). Доля свободных поверхностных состояний при этом уменьшается линейно с увеличением количества висмута и достигает насыщения при степени заполнения поверхности висмутом на уровне 65 % [514].

Напыление суспензии из частиц Bi_2O_3 размером 0,1—0,5 мкм в среде связующего на маску с образованием отражающих электроны пленок, имеющих однородное распределение частиц, использовано при изготовлении цветных катодных лучевых трубок [515]. Газообразные галогениды висмута предложено использовать для сухой чистки твердых поверхностей, прежде всего полупроводников. Метод отличается простотой, совершенством и высокой воспроизводимостью и рекомендован к применению в производстве электронных приборов [516]. Оксид висмута Bi_2O_3 используют в качестве добавки к Al_2O_3 при изготовлении деталей электронной техники [517]. Висмут используют в качестве компонента в устройствах для записи информации с ультравысокой плотностью записи. Так, записывающая среда представляет собой ферроэлектрический слой, включающий буферный слой на подложке, а также цирконат титаната свинца, ламеллярный висмут или полимерный ферроэлектрический материал [518]. Замещение Sn—Pb -покрытий для производства электронных модулей на Sn—Bi -покрытия целесообразно по экологическим причинам. Показано, что нет проблем и для технического применения Sn—Bi -покрытий в промышленности [519].

В обзоре [520] содержится информация о газовых лазерах на парах висмута. Анализируя характеристики лазера, цитированные авторы пришли к выводу о при-

существовании димеров висмута Bi_2 в лазерной плазме как главном факторе, определяющем условия накачки. Высокая эффективность поглощения солнечной радиации пленками Bi_2O_3 привело авторов работы [521] к выводу о их пригодности для солнечной энергетики. Значительное улучшение механических свойств Bi-Sn -припоя предложено в [522]. Добавление небольших количеств серебра (менее 0,5 мас. %) приводит к повышению гибкости бинарного эвтектического припоя.

Предложена резисторная паста, содержащая оксид рутения, стеклянный компонент и 1—5 мас. % оксида висмута, оксид меди и/или оксид марганца. Паста имеет стабильное электрическое сопротивление [523].

Наконец, приведем примеры использования висмутовых материалов в домашнем хозяйстве. Гидратированный оксид висмута предложено использовать в составе дезодоранта [524]. Безопасный дезодорант, пригодный для внедрения в волокна, получают из (А) — неорганического катионообменного компонента, выделенного из сурьмяной кислоты или ее солей и нерастворимых в воде солей четырехвалентных металлов фосфорной кислоты, и (Б) — водосодержащего талька или продуктов его прокаливания, гидратированного Bi_2O_3 , окисленных гидроксидов висмута, гидратированных оксидных соединений четырехвалентных металлов. Основу дезодоранта может составлять смесь 1 : 1 из фосфата циркония и гидратированного Bi_2O_3 . Висмут нашел применение в составах стиральных порошков с отбеливающим действием при машинной стирке. В составе композиции содержатся кислородный отбеливатель в виде пероксида водорода, а также дифосфонат висмута, при молярном соотношении висмута к дифосфонатным компонентам 1 : 0,7—1 : 7. Предпочтительный способ создания подобной композиции изложен в [525].

Литература

1. **Висмутовые соединения и материалы**// Сб. матер. научн.-практ. конф./ Под ред. Ю. И. Михайлова, Ю. М. Юхина. — Коктебель; Челябинск, 1992. — 118 с.
2. **Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И.** Висмутовые соединения и материалы// Журн. неорганической химии. — 1993. — Т. 38, вып. 3. — С. 559—560.
3. **Шаплыгин И. С., Лазарев В. Б.** Сверхпроводящая керамика. — М.: Знание, 1989. — 48 с. (Новое в жизни, науке, технике. Сер. Химия. № 11).
4. **Кравченко В. С.** Проблемы синтеза Bi-2223 ВТСП керамик// Некоторые вопросы современной химии: Сибиряки-выпускники химфака МГУ — памяти академика А. В. Новоселовой: Сб. науч. трудов. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. — С. 26—47.
5. **Кононюк И. Ф., Ломоносов В. А., Толочко С. П., Махнач Л. В.** Влияние термообработки на критический ток в керамиках $(\text{Bi, Pb})\text{-Sr-Ca-Cu-O}$ (2223)// СФХТ. — 1992. — Т. 5, № 11. — С. 2072—2077.
6. **Luo J. S., Merchant N., Maroni V. A. et. al.** Kinetics and mechanism of the $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ formation reaction in silver-sheated wires// Appl. Supercond. — 1993. — Vol. 1, N 1/2. — P. 101—107.

7. **Tarasow J. M., McKinnon W. R., Barboux P. et al.** Preparation, structure and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n = 1, 2$ and 3 // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 38, N 13. — P. 8885—8892.
8. **Michel C., Hervien M., Bovel M. M. et al.** Superconductivity in the Bi—Sr—Cu—O System// *Z. Phys. B: Condens. Matter.* — 1987. — Bd. 68. — S. 421—423.
9. **Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. et al.** A new high T_c oxide superconductor without a rare earth element// *Jpn. J. Phys.* — 1988. — Vol. 27, N 2. — P. L209—L210.
10. **Hettich B., Bestgen H., Bock J.** On an (un-)known compound in the Ca—Sr—Bi—Cu—O System// *Adv. Mater. Commun.* — 1991. — Vol. 3, N 6. — P. 304—306.
11. **Никифорова Г. Е., Лазарев В. Б., Шаплыгин И. С.** Висмутсодержащие оксидные высокотемпературные сверхпроводники// *Изв. РАН. Неорган. матер.* — 1992. — Т. 28, № 3. — С. 453—471.
12. **Асидзава Т., Исихара М., Симода С.** Способ получения сверхпроводника, содержащего висмут// *Кокай токке кохо.* — 1991. — Сер. 3(1), № 53. — С. 273—278.
13. **Осыкина Т. Е., Казин П. Е., Третьяков Ю. Д. и др.** Синтез висмутовых сверхпроводящих купратов методом предварительного отжига прекурсоров// *Сверхпроводимость: физ., химия, техн.* — 1992. — Т. 5, № 7. — С. 1298—1305.
14. **Ванецев А. С., Олейников Н. Н., Гудилин Е. А. и др.** Синтез гомологов висмутсодержащих ВТСП из рентгеноаморфного состояния с использованием кристаллических затравок// *Журн. неорган. химии.* — 2000. — Т. 45, № 7. — С. 1100—1109.
15. **Икэда К.** Способ получения тонких пленок сверхпроводника// *Кокай токке кохо.* — 1990. — Сер. 3(1), № 73. — С. 81—85.
16. **Goretta K., Loomans V., Martin L.** Fracture of dense, textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ // *Superconduct. Sci. Technol.* — 1993. — Vol. 6, N 4. — P. 282—286.
17. **Vajpei A., Upadhyaya G.** Sintering aspects of high T_c oxide superconductors// *Sci. Sinter.* — 1992. — Vol. 24, N 2. — P. 83—88.
18. **Yoshizawa S., Satoh M., Haseyama S.** Preparation of precursor powders// *Appl. Phys. (N.Y.), 6(Bismuth-Based High Temperature Superconductors).* — 1996. — P. 215—225.
19. **Karimoto S., Kubo S., Tsuru K., Suzuki M.** Epitaxial growth of superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ thin films with flat surfaces// *Oyo Butsuri.* — 1997. — Vol. 66, N 4. — P. 373—376.
20. **Tashikawa K., Saton M., Hishinuma Y.** Diffusion reacton in Bi-based oxides// *Appl. Phys. (N.K.), 6(Bismuth-Based High Temperature Superconductors).* — 1996. — P. 239—251.
21. **Fluekiger R., Grasso G., Jeremie A. et al.** Tape development: microstructure and critical current densities// *Adv. Supercond. VIII Proc. Int. Symp. Supercond., 8th Meeting Date.* — 1995. — Vol. 2. — P. 781—786.
22. **Majewski P.** Phase equilibrium and crystal chemistry of the high-temperature superconductivity compounds of the Bi_2O_3 —SrO—CaO—CuO// *Appl. Phys. (N.Y.), 6(Bismuth-Based High — Temperature Superconductors).* — 1996. — P. 129—151.
23. **Fluekiger R., Grasso G., Hensel et al.** Thermodynamics, microstructure and critical current density in Bi, Pb(2223) tapes// *Ibid.* — P. 319—367.
24. **Krishkaraj P.** Synthesis and properties of bismuth-strontium-calcium-copper-oxygen system superconductors// *Avail. Univ. Microfilms Int. Order N DA 9637885.* — 1997. — 234 p.

25. **Kibl O.** The high T_c $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+d}$ compounds: the contribution of TEM to the understanding of the structure, microstructure and superconducting properties// Stud. High Temp. Supercond. — 1995. — N 15. — P. 51—102.
26. **Terasaki I., Uchinokura K.** Optical properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+d}$ and the related compounds// Ibid. — 1996. — N 16. — P. 243—282.
27. **Kakahana M., Yoshimura M., Mazaki H., Yosuka H.** Review on synthesis of cuprate based high T_c superconductors by polymerized complex method// Rept. Res. Lab. Eng. Mater. — 1992. — N 17. — P. 63—88.
28. **Seito K.** Synthesis and ion beam modification of Bi system superconducting ultrathin films// Oyo Butsuri. — 1997. — Vol. 66, N 6. — p. 580—583.
29. **Kishida S.** Introduction on surface analysis: reflection high energy electron diffraction// Bunseki. — 1996. — N 12. — P. 966—972.
30. **Susla B.** Nanostructural investigations cuprate superconductors by scanning probe methods// Proc. SPIE-Int. Sci. Opt. Eng. (Solid State Crystals in Optoelectronics and Semiconductor Technology). — 1997. — P. 104—109.
31. **Iguchi I.** Basic properties for BSCCO devices// Appl. Phys. (N.Y.), 6(Bismuth-Based High Temperature Superconductors). — 1996. — P. 595—613.
32. **Triscone G., Junod A.** Thermal and magnetic properties// Ibid. — P. 33—74.
33. **Hasegawa T.** $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ superconducting wires// Teion Kogaku. — 1997. — Vol. 32, N 9. — P. 422—430.
34. **Туранов А. Н., Путря Л. В.** Фотометрическое определение висмута, меди, кальция и стронция в высокотемпературных сверхпроводящих материалах// Сверхпроводимость: физ., химия, техн. — 1992. — Т. 5, № 12. — С. 2372—2374.
35. **Бланк А. Б., Спольник З. М., Абраменко Л. И. и др.** Сравнительная оценка различных методов контроля стехиометрического состава висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников// Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47, № 10—11. — С. 1915—1918.
36. **Sato K., Shibuta N., Mukami H. et al.** Bismuth superconducting wires and their applications// Cryogenics. — 1993. — Vol. 33, N 3. — P. 243—246.
37. **Krusin-Elbaum L.** Strong pinning by fission-induced columnar defects in high-temperature superconductor// Program. Ext. Abstr. Int. Workshop Supercond/ Int. Superconductivity Technology Center, 1995. — P. 78—81.
38. **Service R.** Superconductivity turns 10// Science. — 1996. — Vol. 271, N 5257. — P. 1804—1806.
39. **Митрохин В., Полякова Н., Радченко И. и др.** Исследование токонесущей способности проводов из висмутовой керамики// Физ. низких. температур. — 1991. — Т. 17, № 11—12. — С. 1588—1590.
40. **Курокава Т., Ампо Х., Таяма С.** Обзор научно-исследовательских и конструкторских работ по сверхпроводимости в Японии// Сверхпроводимость: физ., химия, техн. — 1990. — Т. 3, № 5. — С. 773—792.
41. **Tanaka Y.** Progress toward power application of oxide superconductors in Japan// Int. Workshop Supercond. — 1995. — P. 21—24.
42. **Maeda H.** Discovery and progress in Bi based oxide high T_c superconductors// Appl. Phys. (N.Y.), 6(Bismuth-Based High Temperature Superconductors). — 1996. — P. 1—6.

43. **Togano K., Maeda H.** Future prospects [of bismuth strontium calcium copper oxide superconductors]// *Ibid.* — P. 615—619.
44. **Panretier J., Tranqui D., Sleight A.** Preparation and crystal structure of an oxide containing gold and mixed valent bismuth [$\text{Na}_2\text{Bi(III)}_4\text{Bi(V)AuO}_{11}$]// *Mater. Res. Bull.* — 1993. — Vol. 28, N 10. — P. 989—995.
45. **Varma K., Prasad K.** Structural and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5}$ ceramics// *J. Mater. Res.* — 1996. — Vol. 11, N 9. — P. 2288—2292.
46. **Wand X., Wand H., Yao X.** Structure phase transformations and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth// *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 80, N 10. — P. 2745—2748.
47. **Follet-Houttemane C., Boivin J. C., Champarnaud-Mesjard J. C., Frit B.** Electrical properties of new materials belonging to the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CdO—CdF}_2$ system// *Solid. State Ionics.* — 1992. — Vol. 57, N 3—4. — P. 265—269.
48. **Ganeska R., Arivuoli D., Ramasamy P.** Growth and characterization of BiSeI crystals// *J. Mater. Sci. Lett.* — 1992. — Vol. 11, N 23. — P. 1608—1610.
49. **Peleg A., Kasap S., Johanson R., Zloof Y.** Electrical properties of thick film resistors from noise measurements// *Ibid.* — 1997. — Vol. 16, N 14. — P. 1184—1186.
50. **Glazov V., Potemkin A., Akopyan R.** Preparation of homogeneous inorganic solid by diffusionless solidification// *Inorg. Mater.* — 1996. — Vol. 32, N 12. — P. 1277—1280.
51. **Nishino H., Fujiwara M., Tada S. et al.** Preparation of thermoelectric materials// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09036440.* — 1997. — 7 p.
52. **Pierrat P., Dauscher A., Lenoir B. et al.** Preparation of the $\text{Bi}_8\text{Sb}_{32}\text{Te}_{60}$ solid solution by mechanical alloying// *J. Mater. Sci.* — 1997. — Vol. 32, N 14. — P. 3653—3657.
53. **Watanabe S.** Manufacture of bismuth-tellurium compound thermoelectric semiconductors by electrodeposition// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 09252146 A2 22 Sept.* — 1997. — 5 p.
54. **Ufimsev V., Osvensky V., Bublik V. et al.** Structure, homogeneity and properties of thermoelectric materials based on ternary solid solutions of bismuth and antimony chalcogenides// *Adv. Perform. Mater.* — 1997. — Vol. 4, N 2. — P. 189—197.
55. **Seo J., Park K., Lee C., Kim J.** Microstructural and thermoelectric properties of *p*-type Te-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and *n*-type SbI_3 -doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{SeO}_{0.15}$ // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 478. — 1997. — Vol. 478. — P. 127—132.
56. **Семенюк В. А., Иванова Л. Д., Свечникова Т. Е. и др.** Термоэлектрические микроохладители на основе монокристаллов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы// *Неорган. матер.* — 1992. — Т. 28, № 9. — С. 1856—1859.
57. **Lost'ak P., Drasar C., Suessmann H.** Preparation and some physical properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ single crystals// *J. Cryst. Growth.* — 1997. — Vol. 179, N 1/2. — P. 144—152.
58. **Максудова Т. Ф., Алиева О. А., Алиев О. Н.** Термоэлектрические свойства соединений YbBi_2Te_4 , YbBi_4Te и твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}\text{Yb}_2\text{Te}_x$ // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* — 1988. — Т. 24, N 8 — С. 1393—1394.
59. **Куликов В. А., Горобец А. Е.** Способ приготовления термоэлектрического материала на основе халькогенидов сурьмы и/или висмута; А.с. СССР № 1651594// *Б.И.* — 1996. — № 17 — С. 274—275.
60. **Гарбков Ф. А., Алиев О. М., Алиев Ф. Г. и др.** Синтез и некоторые свойства кристаллов $\text{Ln}_4\text{Bi}_2\text{S}_9$ (Ln—La, Ce, Pr, Nd)// *Неорган. матер.* — 1993. — Т. 29, № 3. — С. 432—433.

61. **Chung D., Hogan I., Schindler J. et al.** Searching for new thermoelectrics in chemically and structurally complex bismuth chalcogenides// *Mater. Res. Cos. Symp. Proc.*, 478 (Thermoelectric Materials — New Directions and Approaches). — 1997. — P. 333—334.
62. **Kanatzidis M., Mc Carthy T., Tanzer T. et al.** Synthesis and thermoelectric properties of the new ternary bismuth sulfides $\text{Kbi}_{6,33}\text{S}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{S}_{13}$ // *Chem. Mater.* — 1996. — Vol. 8, N 7. — P. 1465—1474.
63. **Wang R., Jin H., Sekine H.** Thermoelectric power in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ single crystals and polycrystals based on NL model// *Physica C* (Amsterdam). — 1997. — Vol. 282. — P. 1259—1260.
64. **Kutasov V., Luk'yanova L.** Thermoelectric properties of multicomponent bismuth telluride-based solid solutions// *Fiz. Tverd. Tela.* — 1996. — Vol. 38, N 8. — P. 2366—2371.
65. **Jang K., Lee D.** Thermoelectric properties of Sb_2Te_3 — SnTe and Sb_2Te_3 — PbTe pseudoeutectic alloys// *Proc. Int. Conf. Thermoelectric.* — 1995. — Vol. 14. — P. 108—111.
66. **Seo J., Lee D., Lee C., Park K.** Microstructure, mechanical properties and thermoelectric properties of p-type Te-doped $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ compounds fabricated by hot extrusion// *J. Mater. Sci. Lett.* — 1997. — Vol. 16, N 14. — P. 1153—1156.
67. **Mao Z., Xu G., Wan L. et al.** Thermoelectric power anomalies induced by the lattice instability in doped Bi-2201 phase// *Physica C* (Amsterdam). — 1997. — Vol. 282. — P. 1261—1262.
68. **Missana T., Afonso C., Perford-Long K., Doole R.** Lattice — vs. Grain-boundary-controlled interdiffusion in Bi-Sb bilayer films// *Thin Solid Films.* — 1996. — Vol. 288, N 1—2. — P. 186—192.
69. **Martinez A., Collazo R., Berrios A., Ducoudrey G.** Growth and characterization of bismuth and antimony thin films// *J. Cryst. Growth.* — 1997. — Vol. 174, N 1—4. — P. 845—850.
70. **Lokhande C., Ubale A., Patil P.** Thickness dependent properties of chemically deposited Bi_2S_3 thin films// *Thin Solid Films.* — 1997. — Vol. 302, N 1, 2. — P. 1—4.
71. **Tagiyev M., Samedov F., Samedov S.** Anisotropy of electrical properties of lead-doped extruded samples of $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ // *Int. J. Infrared Millimeter Waves.* — 1997. — Vol. 18, N 9. — P. 1813—1820.
72. **Tedenac J., Dal Corso S., Ferhat M., Liautard B.** Growth of bismuth telluride thin films by hot wall epitaxy, thermoelectric properties// *Proc. Electrochem. Soc.* — 1997. — Vol. 96-24. — P. 201—207.
73. **Cho S., Divenere A., Wong G.** Thermoelectric power of MBE growth Bi thin films and Bi/CdTe superlattices on CdTe substrates// *Solid State Commun.* — 1997. — Vol. 102, N 9. — P. 673—676.
74. **Shvangiradze R., Anisimov B., Dzhamagidze Sh.** Efficiency and stability of bismuth antimony telluride thermoelectric films// *Inorg. Mater.* — 1997. — Vol. 33, N 6. — P. 562—565.
75. **Kiely J., Jee D.** Characteristics of $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ thin-film thermoelectric devices for power generation// *Meas. Sci. Technol.* — 1997. — Vol. 8, N 6. — P. 661—665.
76. **Меден А., Шо М.** Физика и применение аморфных полупроводников/ Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 670 с.

77. **Chung D., Jobic S., Hogan T. et al.** Oligomerization versus polymerization of $te(n)$ in polytelluride compound $BaBiTe_3$. structural characterization, electronic structure, and thermoelectric properties// *J. Am. Chem. Soc.* — 1997. — Vol. 119, N 10. — P. 2505—2515.
78. **Subramanian V., Ramprakash Y., Krishnakumar K. et al.** Preparation and studies of semiconducting polycrystalline $InBi_2Te_4$ // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1988. — Vol. 7, N 12. — P. 1321—1323.
79. **Chung D., Choi K., Iordanidis L. et al.** High thermopower and low thermal conductivity in semiconducting ternary K-Bi-Se compounds. Synthesis and properties of β - $K_2Bi_8Se_{13}$ и $K_{2.5}Bi_{8.5}Se_{14}$ and their Sb analogs// *Chem. Mater.* — 1997. — Vol. 12, N 12. — P. 3060—3071.
80. **Ni X., Wu Y., Bao J., Yang M.** Structure electric property and iron oxidation state of perovskite-type $Sr_{1-x}Bi_xFeO_{3-y}$ compounds// *Gaodeng Xuexiao Huahue Xuebao.* — 1996. — Vol. 17, N 12. — P. 1918—1921.
81. **Martin-Lopez R., Lenoir B., Dauscher A. et al.** Bi-Sb semiconductor alloys synthesized by mechanical alloying// *Sci. Mater.* — 1997. — Vol. 37, N 2. — P. 219—226.
82. **Du Q., Alperin J., Wang W.** Molecular beam epitaxial growth of $GaInSbBi$ for infrared detector application// *J. Cryst. Growth.* — 1997. — Vol. 175/176 (Pt.2). — P. 849—852.
83. **Шелимова Л. Е., Карпинский М. А., Лубман Г. У.** Физико-химические исследования слоистых полупроводниковых соединений $Ge_3Bi_2Te_6$, $GeBi_2Te_4$ и $GeBi_4Te_7$ // *Неорган. матер.* — 1993. — Т. 29, № 1. — С. 50—53.
84. **Шелимова Л. Е., Кретьова М. А.** Фазовые превращения в полупроводниковых соединениях $Ge_3Bi_2Te_6$, $GeBi_2Te_4$ и $GeBi_4Te_7$ // *Неорган. матер.* — 1993. — Т. 29, № 1. — С. 54—58.
85. **Bhatia K., Bhatnagar V.** Photoacoustic spectra of amorphous semiconductors $Ge_{20}S_{80-x}Bi_x$ // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1988. — Vol. 104, N 31/— P. 17—21.
86. **Gawande W., Pakade S., Yawale S. et al.** Transport properties of amorphous $CuO-Bi_2O_3$ semiconducting pellets// *Indian J. Eng. Mater.* — 1997. — Vol. 4, N 1. — P. 33—37.
87. **Lohende C., Bhosale C.** Characterisation of chem.: cally converted spraid Bi_2O_3 to Bi_2S_3 thin films// *Mater. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 49, N 2. — P. 46—49.
88. **Mahmoud S.** Stadies on chemically deposited films of bismuth sulfide Bi_2S_3 // *Fiz. A.* — 1996. — Vol. 5, N 3. — P. 153—162.
89. **Park S., Yang Ch., Yoon S. et al.** Characterization of ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films deposited by a radio frequency magnetron sputtering technique// *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — Vol. 144, N 8. — P. 2855—2858.
90. **Umemoto K., Ito T.** Production of varistor// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 09260109 A2.* — 1997. — 4 p.
91. **Peigney A., Carles V., Rousett A.** Phase transformations and microstructure evolution during the sintering of bismuth-manganese chemically doped sine oxide powders// *Mater. Res. Bull.* — 1996. — Vol. 31, N 5. — P. 503—512.
92. **Pianaro S., Bueno P., Olivi P. et al.** Effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of the $SnO_2CoONb_2O_5$ varistor system// *J. Mater. Sci. Lett.* — 1997. — Vol. 16, N 8. — P. 634—638.

93. **Смирнов С. П., Шориков Ю. С., Сбитнев В. Л.** Получение порошков рутенита висмута, легированного редкоземельными элементами для высокоомных стабильных резисторов// Получение, свойства и применение дисперсных материалов в современной науке и технике: (Сб. тезисов докладов.) — Челябинск, 1991. — С. 44—45.
94. **Шориков Ю. С., Смирнов С. П., Сбитнев В. Л.** Получение порошков рутенита висмута// Там же. — С. 45—46.
95. **Киттель Ч.** Введение в физику твердофазного тела. — М.: Наука, 1978. — 792 с.
96. **Kharkovskii A., Nizhankovskii V., Kravchenko E., Orlov V.** Magnetic properties of the bismuth oxide α - Bi_2O_3 // *Z. Naturforsch. Sect. A.* — 1996. — Bd. 51, H. 5—6. — P. 665—666.
97. **Qiu I., Hirao K.** Large Faraday effect in Bi_2O_3 -based glasses// *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2.* — 1996. — Vol. 35, N 12B. — P. L1677—L1679.
98. **Boettcher P., Doert Th., Druska Ch., Bradmoeller S.** Investigations on compounds with Cr_5B_3 and In_5Bi_3 structure types// *J. Alloys Comp.* — 1997. — Vol. 246, N 1—2. — P. 209—215.
99. **Wang M., Chang I., Kauzlarich S.** Eu_4Bi_3 : crystal structure, magnetic and electronic properties// *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1996. — Bd. 622, H. 3. — P. 432—436.
100. **Shang C., Wang Y., Chen L.** Magnetic behavior of $\text{MnBi}_{0.47}\text{Al}_{0.15}$ alloy films// *J. Appl. Phys.* — 1997. — Vol. 81, N 8. — P. 5662—5664.
101. **Popov A., Esina G., Zvezdin A.** Spatially modulated spin structure and dynamic properties of bismuth ferrite BiFeO_3 // *Fiz. Tverd. Tela.* — 1996. — Vol. 38, N 10. — P. 3091—3100.
102. **Попов Ю. Ф., Звездин А. К., Воробьев Г. П. и др.** Линейный магнитоэлектрический эффект и фазовые переходы в феррите висмута BiFeO_3 // *Письма в ЖЭТФ.* — 1993. — Т. 57, № 1—2. — С. 65—68.
103. **Бабонас Г., Дагис Р., Пукинас Г., Леонов Е. И.** Эффект Фарадея в кристаллах $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ // *Физ. тверд. тела.* — 1988. — Т. 30, № 8. — С. 2540—2542.
104. **Filoti G., Kuniser V., Rosenberg M. et al.** Variable rate spin freezing and long range antiferromagnetic order in $\text{Bi}_2\text{FeRhO}_6$ // *J. Alloys Comp.* — 1997. — Vol. 256, N 1—2. — P. 86—91.
105. **Golovenchits E., Sanina V., Babinskii A.** Magnetic and structural correlations in the crystals of EuMn_2O_5 and BiMn_2O_5 in the paramagnetic region// *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* — 1997. — Vol. 112, N 1. — P. 284—295.
106. **Троянчук И. О., Каспер Н. В., Матыцкая О. С., Пастушонок С. Н.** Аномальные магнитные свойства Bi-содержащих манганитов// *Журн. эксперим. и теор. физ.* — 1994. — Т. 105, № 2. — С. 399—404.
107. **Troyanchuk I., Samsonenko N., Shapovalova E. et al.** Magnetic phase transition in the bismuth-containing manganates with perovskite structure// *J. Phys.: Condens Matter.* — 1996. — Vol. 8, N 50. — P. 11205—11212.
108. **Chiba H., Atou T., Syono Y.** Magnetic and electrical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: hole-doping effect on ferromagnetic perovskite BiMnO_3 // *J. Solid State Chem.* — 1997. — Vol. 132, N 1. — P. 139—143.
109. **Srinivasan G., Gavage R., Suresh B., Seehra M.** Anomalies in the structural and magneto transport properties of thin films of Bi substituted La—Ca—Mn—O // *J. Magn. Mater.* — 1997. — Vol. 160, N 1—2. — P. 1—8.

110. **James A., Kumar G., Suryanarayana S., Bhimasankaram T.** Impedance spectroscopic studies in $\text{SrBi}_2\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$ // *Ferroelectrics*. — 1996. — Vol. 189, N 1—4. — P. 81—90.
111. **Chervonenkis A., Chervonenkis A., Randoshkin V., Tanielian A.** High speed high sensitive magneto-optical materials for promising civilian applications// *J. Phys.* — 1996. — N 4. — P. 7.
112. **James A., Kumar M., Kumar G.** Magnetic and magnetoelectric studies in polycrystalline $\text{LaBi}_4\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ // *Mod. Phys. Lett. B*. — 1997. — Vol. 11, N 14. — P. 633—644.
113. **Wada T., Kajima A., Inoue M. et al.** Magnetic properties of amorphous-like oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$ system synthesized by sol-gel method// *Mater. Sci. Eng.* — 1996. — Vol. A217/218. — P. 414—418.
114. **Pal M., Brahma P., Chakravorty D.** Magnetic and electrical properties of Ni—Zn ferrites doped with bismuth oxide// *J. Magn. Mater.* — 1996. — Vol. 152, N 3. — P. 370—374.
115. **Wolczyr M., Horyn R., Andre O., Bovree F.** Crystal structure and magnetic properties of $\text{Bi}_{0.267}\text{Pr}_{0.733}\text{SrO}_{3-d}$ via neutron diffraction// *J. Solid State Chem.* — 1997 — Vol. 132, N 1. — P. 182—187.
116. **Babu V., Seehra M., Srinivasan G., Savage R.** Magnetotransport of Bi substituted thin films of La—Ca—Mn—O// *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 70, N 5. — P. 667—669.
117. **Shen D.** Garnet films for magneto-optical recording// *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng.*, 2931 (Fourth International Symposium on Optical Storage (ISOS'96). — 1996. — P. 19—24.
118. **Tassev V., Diankob G., Gospodinov M.** Optical activity of doped and codoped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal// *J. Opt. Soc. Am. B*. — 1997. — Vol. 14, N 7. — P. 1761—1764.
119. **Reyher H., Ruschke J., Mersch F.** Photoinduced linear dichroism in sillenite crystals and in diamond// *Radiat Eff. Defects Solids*. — 1995. — Vol. 136, N 1—4. — P. 1039—1042.
120. **Скориков В. М., Чмырев В. И., Егорышева А. В., Волков В. В.** Оптические и электрооптические свойства высокосовершенных монокристаллов титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // *Высокочист. вещества*. — 1989. — № 2. — С. 72—75.
121. **Yue X., Xu J., Mersch F. et al.** Photorefractive properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. — 1997. — Vol. 55, N 15. — P. 9495—9502.
122. **Скориков В. М., Чмырев В. И., Байсымаков М. А. и др.** Фоточувствительные свойства титаната висмута, легированного цинком// *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* — 1988. — Т. 24, № 11. — С. 1863—1873.
123. **Papazoglou D., Apostolidis E., Vanidihis E.** Measurement of the electro-optic coefficient of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) crystals// *Synth. Met.* — 1996. — Vol. 83, N 3. — P. 281—285.
124. **Rabukhin A.** Acoustic and optical efficiency of the germanate glasses containing lead and bismuth oxide// *Steclo Keram.* — 1995. — N 8. — P. 7—10.
125. **Priov A., Sihvola A., Tretyakov S., Vinogradov A.** Advance in Complex Electromagnetic Materials. (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Electromagnetics of Chiral, Biosotropic and Bi-anisotropic Media (Chiral 96). — 1977. — 396 p. (NATO ASI Ser. 38; N 38).
126. **Williams P., Rose A., Lee K. et al.** Optical, thermo-optic, and photoelastic properties of bismuth germanate $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Appl. Opt.* — 1996. — Vol. 35, N 19. — P. 3562—3569.
127. **Maffei N., Quon D., Aota J.** Float-zone crystal growth of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ in microgravity environment// *J. Cryst. Growth*. — 1997. — Vol. 180, N 1. — P. 105—112.

128. **Акустические кристаллы**/ Под ред. М. П. Шаскольской. — М.: Наука, 1982. — 632 с.
129. **Sobczyk I., Jakubas R., Zaleski I.** Self-assembly of Sb(III) and Bi(III) halo-coordinated octahedra in salts of organic cations, structure, properties and phase transitions// *Pol. J. Chem.* — 1997. — Vol. 71, N 3. — P. 265—300.
130. **Burkov V. I., Volkov V. V., Kargin Yu. F., Zubovich N. Yu.** Chiroptical properties of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ crystals// *Inorg. Mater.* — 1997. — Vol. 33, N 3. — P. 310—312.
131. **Huang J., Slight A.** Synthesis, crystals structure and optical properties of a new bismuth magnesium vanadate: BiMg_2VO_6 // *J. Solid State Chem.* — 1992. — Vol. 100, N 1. — P. 170—178.
132. **Huang M., Zhang S., Wu H.** Faraday rotation effects of $(\text{HoYbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ single crystal and its application to wide-band and temperature-stabilized optical isolators// *Phys. Status Solidi Ac.* — 1997. — Vol. 163, N 1. — P. 255—261.
133. **Vies A., Koditsa D., Popovich N.** Optical properties of TeBiS_2 monocrystals// *Phys. Status Solidi.* — 1988. — Vol. 107, N 2. — P. K169—K173.
134. **De Sande J., Missana T., Afonso C.** Optical properties of pulsed laser deposited bismuth films// *J. Appl. Phys.* — 1996. — Vol. 80, N 12. — P. 7023—7027.
135. **Nair P., Huang L., Nair M. et al.** Formation of *p*-type Cu_3BiS_3 absorber thin films by annealing chemically deposited Bi_2O_3 — CuS thin films// *J. Mater. Res.* — 1997. — Vol. 12, N 3. — P. 651—656.
136. **Ibragim A., Soliman L.** Optical properties of AgBiS_2 thin films// *Fiz. Ac.* — 1996. — Vol. 5. — P. 177—183.
137. **Khan Z., Zulfequar M., Husain M.** Optical properties of amorphous $\text{Ga}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Bi}_x$ thin films// *J. Mod. Opt.* — 1997. — Vol. 44, N 1. — P. 55—68.
138. **Takenaka T.** Perovskite-related compounds. Piezoelectric and pyroelectric ceramic// *Kikan Kagaku Sosetsu.* — 1997. — Vol. 32. — P. 182—194.
139. **Яновский В. Е., Воронкова В. И.** Сегнетоэлектрические висмутсодержащие соединения со смешанной слоистой перовскитоподобной структурой// *Кристаллография.* — 1988. — Т. 33, № 5. — С. 1278—1281.
140. **Subbarao E.** Systematics of bismuth layer compounds// *Integr. Ferroelectr.* — 1996. — Vol. 12, N 1. — P. 33—41.
141. **Arita K., Shimada Y., Uemoto Y. et al.** Ferroelectric nonvolatile memory technology with bismuth layer-structured ferroelectric materials// *ISAF-96. Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.* 10th. — 1996. — Vol. 1. — P. 13—16.
142. **Isupov V. A.** Crystal-chemical aspects of the bismuth-containing layered compounds of the $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ type// *Ferroelectrics.* — 1996. — Vol. 189, N 1—4. — P. 211—227.
143. **Чмырев В. И., Егорышева А. В.** Дисперсия показателя преломления и электрооптического коэффициента в монокристалле титаната висмута Bi_2TiO_5 // 3 Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам технолог. сегнетоэлектр. и родств. матер., Звенигород, 24—28 окт. 1988 г.: Тез. докл. — 1988. — С. 78.
144. **Sobczyk L., Jakubas R., Zaleski J.** Self-assembly of Sb(III) and Bi(III) halo-coordinated octahedra in salts of organic cations. Structure, properties and phase transitions// *Pol. J. Chem.* — 1997. — Vol. 71, N 3. — P. 265—300.
145. **Villegas M., Moure C., Fernandez I. F., Duran P.** Preparation and sintering behavior of submicronic $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder// *J. Mater. Sci.* — 1996. — Vol. 31, N 4. — P. 949—955.

146. **Villegas M., Moure C., Fernandez I. F., Duran P.** Low-temperature sintering of submicronic randomly oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ materials// *Ceram. Int.* — 1996. — Vol. 22, N 1. — P. 15—22.
147. **Medkov M., Davidovich R., Kharlamova L. et al.** Potassium Trihydrotetrafluorooctachloro bismuthate (III) ferroelectric and its preparation// *Izobreteniya.* — 1996. — N 11. (SU 1354614). — P. 268.
148. **Аввакумов Е. Г., Рыков А. И., Савченко Л. М., Осипян В. Г.** Механическая активация реакций синтеза слоистых соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$ // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* — 1989. — № 1. — С. 28—33.
149. **Филиппев В. С., Девликанова Р. У., Степова Г. И.** Фазы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы в системе $\text{K}_2\text{O—Bi}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* — 1988. — Т. 24, № 8. — С. 1403—1404.
150. **Boyle T.** Sol-gel type synthesis of layered — perovskite $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ta})\text{O}_9$ ferroelectric material using an acetates based system// *Pat. U.S/ 5683614 A.* — 1997. — 11 p.
151. **Обвинцева И. Е., Яновская М. И., Кучейко С. И. и др.** Исследование сложных оксидных фаз системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$, полученных алкоксометодом// *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* — 1989. — Т. 25, № 1. — С. 90—94.
152. **Каргин Ю. Ф., Неляпина Н. И., Скориков В. М.** Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ // *Физико-химическое исследование равновесий в растворах.* — Ярославль, 1988 — С. 81—83.
153. **Esaka T., Takai S., Nishimura N.** Preparation of the Bi_2O_3 -based-type solid solutions by mechanical alloying// *Denki Kadaku.* — 1996. — Vol. 64, N 9. — P. 1012—1016.
154. **Щенев А. В., Каргин Ю. Ф., Скориков В. М.** Взаимодействие в тройной системе из оксидов висмута (III), цинка (II) и вольфрама (VI)// *Физико-химическое исследование равновесий в растворах.* — Ярославль, 1988. — С. 69—73.
155. **Katkov V. E., Pruzhko I. B., Kushnereva A. K.** Crystal structure of some compounds in oxide systems. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ // *Inorg. Mater.* — 1997. — Vol. 33, N 5. — P. 481—482.
156. **Bente K., Moretzki O., Stec'ns M.** Crystal structure of barium lead antimony bismuth oxide// *Z. Kristallogr.* — 1996. — Bd. 211, H. 3. — S. 186—188.
157. **Murakami K., Dong D., Suzuki H., Kaneko S.** Effect of complex oxide additives on the sintering of MnO_2 -added $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics// *Ferroelectrics.* — 1997. — Vol. 196, N 1—4. — P. 163—166.
158. **Shantha K., Varma K.** Microstructural and dielectric properties of KCl-added bismuth vanadate ceramics// *J. Mater. Chem.* — 1977. — Vol. 7, N 8. — P. 1565—1571.
159. **Touboul M., Lokaj J., Tessier L. et al.** Structure of dibismuth vanadate $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ // *Acta Crystallogr. C.* — 1992. — Vol. 48, N 7. — P. 1176—1179.
160. **Antonenko A., Kudzin A., Gavshin M.** Effect of domain structure on electrochemical properties of ferroelectric ceramics lead zirconate titanate and sodium bismuth metal titanates// *Fiz. Tverd. Tela.* — 1997. — Vol. 39, N 5. — P. 920—921.
161. **Takenaka T., Komura K., Sakata K.** Possibility of new mixed bismuth layer-structured ferroelectrics// *Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1.* — 1996. — Vol. 35, N 9B. — P. 5080—5083.
162. **Champarnaud-Mesjard J., Frit B., Chagra A., Tairi A.** New anion-excess, fluorite-related, ordered structure: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{W}_3\text{O}_{16}$ // *J. Solid State.* — 1996. — Vol. 127, N 2. — P. 248—255.

163. Гуляева Г. Г., Кирик С. Д., Цурган Л. С. и др. Новые ромбоэдрические фазы с составом $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$ // Физ.-хим. основы электрон. материаловед.: 5 Всес. шк., Иркутск, 5—13 сент.: Тез. докл. 1988. — Новосибирск, 1988. — С. 61.
164. Elkechai O., Marchet P., Thomas Ph. et al. Structural and dielectric study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{—PbTiO}_3$ и $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{—PbTiO}_3$ systems// J. Mater. Chem. — 1997. — Vol. 7, N 1. — P. 91—97.
165. Elkechal O., Manier M., Mercuric J. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{—K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT) system. A structural and electrical study// Phys. Stat. Solidi A. — 1996. — V. 157, N 2. — P. 499—506.
166. Prasad K., Varma K. High temperature X-ray structural, thermal and dielectric characteristics of ferroelectric $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ // J. Mater. Sci. — 1995. — Vol. 30, N 24. — P. 6345—6349.
167. Shanta K., Varma K. Frequency dependence of the dielectric properties of ferroelectric Bi_2VO_5 ceramics// Solid State Ionics. — 1997. — V. 99, N 3, 4. — P. 225—231.
168. Alvarez-Fregoso O. Structural and dielectric characterization of $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics// J. Appl. Phys. — 1997. — Vol. 81, N 3. — P. 1387—1391.
169. Mroz J., Jakubas R. Dielectric and ferroelectric properties of the mixed crystals system $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}(1-x)\text{Br}_{11x}$ // Ferroelectrics. — 1996. — Vol. 189, N 1—4. — P. 173—179.
170. James A., Kumar G., Suryanaryana S., Bhimasankaram T. Impedance spectroscopic studies in $\text{SrBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$ // Ibid. — 1996. — Vol. 189, N 1—4. — P. 81—90.
171. Abalhasain A., Ravez J., Elissalde C., Elaammani M. Low- and high-frequency dielectric relaxation of $\text{Ba}_2\text{BiTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ceramic// Phys. Status Solidi A. — 1996. — Vol. 158, N 1. — P. 313—323.
172. Molak A., Suchanics J. Electric properties of ceramic $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ under axial pressure// Ferroelectrics. — 1996. — Vol. 189, N 1—4. — P. 53—59.
173. Филиппев В. С., Бондаренко З. В., Девликанова Р. У. и др. Прогнозирование, синтез и рентгенографическое исследование четверных оксидов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1989. — Т. 25, № 3. — С. 423—427.
174. Sobczyk I., Jakubas R., Zaleski J. Self-assembly of Sb(III) and Bi(III) halo-coordinated octahedra in salts of organic cations, structure, properties and phase transitions// Pol. J. Chem. — 1997. — Vol. 71, N 3. — P. 265—300.
175. Воробьев Г. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М. и др. Проблемы сосуществования слабого ферромагнетизма с пространственно-модулированной спиновой структурой в ферроэлектриках// Физ. тверд. тела. — 1995. — Т. 37, № 11. — С. 3262—3267.
176. Popolitov V. Growth and physical properties of bismuth orthoantimonate single crystals// Zh. Tekh. Fiz. — 1996. — Bd. 66, H. 8. — S. 203—205.
177. Auciello O. A critical comparative review of PZT- and SBT-based science and technology for nonvolatile ferroelectric memories// Integr. Ferroelectr. — 1997. — Vol. 15, N 1—4. — P. 211—220.
178. Scott J., Hartmann A., Lamb R. et al. Some new results on strontium bismuth tantalate thin-film ferroelectric memory materials// Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 433 (Ferroelectric Thin Films V). — 1996. — P. 77—84.

179. **Lu Y., Hoelzer D., Schulze W. et al.** Grain-oriented ferroelectric bismuth titanate thin film prepared from acetate precursor// *Mater. Sci. Eng. B. Solid State Mat.* — 1996. — Vol. 39, N 1. — P. 41—47.
180. **Yamakawa K., Ravichandran D., Bhalla A. et al.** Sol-gel derived $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films and electrical properties// *Ferroelectr. Lett. Sect.* — 1996. — Vol. 22, N 1/2. — P. 41—45.
181. **Kanehara T., Koiwa I., Mita M.** Formation of strontium-containing bismuth layered compound ferroelectric thin film by wet method and coating solution for it// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP N 09208225, A 2.* — 1977. — 12 Aug. — 5 p.
182. **Soares-Carvalho P., Jauberteau I., Thomas P., Mercurio J.** $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films: morphology and electrical properties// *J. Phys. III.* — 1997. — Vol. 7, N 7. — P. 1221—1226.
183. **Joshi P., Ryu S., Xhang X., Desu S.** Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films prepared by a modified metallorganic solution deposition technique// *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 70, N 9. — P. 1080—1082.
184. **Chen T., Li T., Zhang X., Desu S.** The effect of excess bismuth on the ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films// *J. Mater. Res.* — 1997. — Vol. 12, N 6. — P. 1569—1575.
185. **Solayappan N., Derbenwick G., McMillan L. et al.** Conformal liquid-source-misted chemical deposition (LSMCD) of $\text{SrBi}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ // *Integr. Ferroelectr.* — 1996. — Vol. 14(1-4), Pt. 1. — P. 237—246.
186. **Ono S., Sakakibara A., Seki T. et al.** Correlation between composition, microstructure and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films// *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — Vol. 144, N 7. — P. L185—L187.
187. **Koiwa I., Kanehara T., Mita I. et al.** Orientation control of $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.3}\text{Ta}_2\text{O}_{9+d}$ thin films by chemical liquid deposition// *Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1.* — 1997. — Vol. 36, N 3B. — P. 1597—1601.
188. **Fujii T., Wada T., Tokunaga Y. et al.** Amorphous oxide films of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$ system with coexisting ferromagnetism and ferroelectricity prepared by gel-coating// *J. Phys.* — 1996. — Vol. 4, N 7. — P. 120—125.
189. **Teowee T., McCarthy K., McCarthy F. et al.** Dielectric and ferroelectric properties of sol-gel derived BiFeO_3 films// *Integr. Ferroelectr.* — 1997. — Vol. 18, N 1—4. — P. 329—337.
190. **Ravichandran D., Yamakawa K., Bhalla A., Roy R.** Alkoxide derived $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ phase pure powder and thin films// *J. Sol-Gel Sci. Technol.* — 1997. — Vol. 9, N 1. — P. 95—101.
191. **Hartmann A., Lamb R., Scott J., Gutleben C.** The bandgap of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ // *Integr. Ferroelectr.* — 1997. — Vol. 18, N 1—4. — P. 101—108.
192. **Lim M., Kalkur T.** Electrical characteristics of Pt-bismuth strontium tantalate (BST) *p*-Si with zirconium oxide buffer layer// *Ibid.* — 1996. — Vol. 14, N 1—4. — P. 247—257.
193. **Yeon D. I., Park I. D., Oh T. S.** Preferred orientation and microstructure of MOD derived $\text{SrBi}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films with Bi content “*x*”// *Han guk Pyomyon Konghak Hoechi* — 1996. — Vol. 29, N 6. — P. 621—627.
194. **Mihara T., Yoshimori H., Watanabe H., Araujo C.** Characteristics of bismuth layered $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin-film capacitors and comparison with $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.* — 1995. — Vol. 34, N 9B. — P. 5233—5239.

195. **Micheli A., Mantese J., Schubring N.** Characteristics of some (MOD) thin-film layer-type compounds in the bismuth titanate-lead titanate system// *Integr. Ferroelectr.* — 1996. — Vol. 12, N 1. — P. 1—9.
196. **Yamaguchi M., Kawanabe K., Nagatomo T., Omoto O.** Preparation and characterization of highly c-axis-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films// *Mater. Sci. Eng. B.* — 1996. — Vol. B41, N 1. — P. 138—142.
197. **Seong N., Yoon S., Lee S.** Characterization of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films deposited at low temperature// *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 71, N 1. — P. 81—83.
198. **Wand W., Wand H., Su X., Lin C.** Influence of RTA on the structures of bismuth titanate thin films and their physical properties// *Ferroelectrics.* — 1997. — Vol. 195, N 1—4. — P. 229—232.
199. **Ami T., Hironaka K., Isobe Ch. et al.** Production of $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ monocrystals with using of Bi_2O_3 excess in the gualtyio of flux. *Jpn. KoKai Tokkai Koho JP 08277197 A 222 Oct.* — 1996 — 4 p.
200. **Nagata M., Vijay D., Zhang X., Desu S.** Formation and properties of $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films// *Phys. Status Solidi A.* — 1996. — Vol. 157, N 1. — P. 75—82.
201. **Desu S., Cho H., Joshi F.** Highly oriented ferroelectric $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films deposited on Si (100) by pulsed laser deposition// *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 70, N 11. — P. 1393—1395.
202. **Wu W., Oishi Y., Okuyama M., Hamakawa Y.** Laser ablation growth and electrical properties of ferroelectric bismuth titanate thin films// *J. Korean Phys. Soc.* — 1996. — Vol. 29. — P. 5660—5663.
203. **Noh T., Kim D., Jo W. et al.** Growth of a epitaxial $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{CeO}_2/\text{MgO}$ heterostructure for wavequide applications// *Proc. of the 2nd Japan-Korea Conference on Ferroelectrics.* — 1996. — P. S594—S597.
204. **Villegas M., Fernandez J., Duran P., Moure C.** New perspectives in high-temperature piezoelectrics based on laminar bismuth compounds// *Bul. Suc. Esp. Ceram. Vidrio.* — 1997. — Vol. 36, N 2—3. — P. 179—184.
205. **Hagemann M., Weber H.** Phase diagrams of TiJ—RJ_3 ($R = \text{As, Bi}$) and some properties of the new compound $\text{Ti}_7\text{Bi}_3\text{J}_{16}$ // *Mater. Res. Bull.* — 1997. — Vol. 32, N 5. — P. 531—537.
206. **Clegg W., Jenkins D., Cunningham M.** The preparation of piezoceramic-polymer thick films and their application as micromechanical actuators// *Sens. Actuators.* — 1997. — Vol. A58, N 3. — P. 173—177.
207. **Zhu X., Xu J., Meng Z.** Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3$ ceramics modified with bismuth and zinc substitutions// *J. Mater. Sci.* — Vol. 32, N 16. — P. 4275—4282.
208. **Takenaki T., Okuda T., Takegahara K.** Lead-free piezoelectric ceramics based on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{—NaNbO}_3$ // *Ferroelectrics.* — 1997. — Vol. 196, N 1—4. — P. 175—178.
209. **Gridnev S. A., Ostapenko S. P.** Ferroelectric ceramics in the $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3\text{—TiO}_3$ system// *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr., 10th.* — Vol. 2. — 1996. — P. 895—898.
210. **Anghel M., Bucataru M., Ghita V. et al.** Compositional stadies on piezoelectric ceramics correlated with crystal lattice constants// *Ceram. Acta [Rap.]: 8th SINCER Int. Symp. Ceram. "Adn. Ceram."* — 1992. — Vol. 4, N 5—6. — P. 162—163.

211. **Shulman H., Testorf M., Damjanovic D., Setter N.** Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate// *J. Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79, N 12. — P. 3124—3128.
212. **Shimanskii A., Shvaikoshvaikovskii V., Kargin Y.** Nonstoichiometry and mass transport in bismuth titanate with sillenite structure// *Inorg. Mater. Eng. Tr.* — 1996. — Vol. 32, N 3. — P. 305—307.
213. **Kaewakmnerd N., Takenaka T., Sakata K.** Material characterization of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\times \times \text{TiO}_3$ ceramic as a Lamb wave device substrate// *Sens. Mater.* — 1997. — Vol. 9, N 1. — P. 47—55.
214. **Carlson V., Stacy A.** Six new Bi(V) materials// *J. Solid. State Chem.* — 1992. — Vol. 96, N 2. — P. 332—343.
215. **Долгих В. А., Поповкин Б. А., Стефанович С. Ю., Холодковская Л. Н.** Оксобромиды висмута—теллура в качестве высокотемпературных пироэлектриков и способ их получения// А.с. 1715712 SU, МКИ 5 C01G 29/00; H01L 37/00; МГУ; № 4812479/04. — 1992. — БИ. № 8.
216. **Гуревич Ю. Я.** Твердые электролиты. — М.: Наука, 1986. — 174 с.
217. **Вечер А. А., Вечер Д. В.** Твердые электролиты. — Минск: Изд-во БелГУ, 1988. — 112 с.
218. **Жук П. П., Самохвал В. В.** Твердые электролиты на основе оксида висмута// Ионные расплавы и твердые электролиты. — 1986. — Вып. 1. — С. 80—84.
219. **Murin I., Fujara F., Glumov O. et al.** Transport properties of superionic crystals with tysonite structure// *Mater. Sci. Forum.* — 1997. — Vol. 253—255. — P. 407—412.
220. **Depero L., Sangaletti L.** Structural disorder and ionic conduction: the case of Bi_2O_3 // *J. Solid State Chem.* — 1996. — Vol. 122, N 2. — P. 439—443.
221. **Chadwick A., Francklin A.** Thermoelectric power studies of bismuth oxide and mixed oxides based on bismuth oxide// *Phil. Mag. A.* — 1993. — Vol. 68, N 4. — P. 787—797.
222. **Lasure S., Vernochet Ch., Vannier R. et al.** Composition dependence of oxide anion conduction in the BIMEVOX family// *Solid. State Ionics.* — 1996. — Vol. 90, N 1—4. — P. 117—123.
223. **M'Peko J., Portelles J., Rodrigues-Fuentes G., Calderon F.** Electrical conduction of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -doped BaTiO_3 ceramics sintered at low temperature// *Matter. Lett.* — 1997. — Vol. 32, N 1. — P. 33—36.
224. **Neiman A., Belkova T.** Electrochemistry of solid-phase reactions: formation of oxygen-conducting electrolytic phases in the Bi_2O_3 — Y_2O_3 system// *Russ. J. Electrochem.* — 1997. — Vol. 33, N 9. — P. 1003—1008.
225. **Матвейчук Г. С., Мурзина А. А., Торопов Ю. С., Третникова М. Г.** Твердый электролит// А.с. 1374/11 SU, МКИ 5 C 04 B 35/48; Заявл. 26.05.91. Оpubл. 30.05.91.
226. **Полуян А. Ф., Лашнева В. В., Вечер А. А. и др.** Некоторые физико-химические характеристики $\text{Bi}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{O}_3$, полученного методом прямого высокочастотного плавления в холодном тигле// *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* — 1988. — Т. 24, № 10. — С. 1690—1694.
227. **Pell J., Augeung R., Chrisey D. et al.** Laser deposition of oriented BiMeVO_x films// *Thin Solid Films.* — 1997. — Vol. 300, N 1—2. — P. 154—158.

228. **Fee M., Sammes N., Tompsett G. et al.** The effect of heat treatment on the physical properties of the fast ion conductor $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ // *Solid State Ionics*. — 1997. — Vol. 95, N 3—4. — P. 183—189.
229. **Bonnet A., Conan A., Morsli M.** Electronic and structural properties of tungsten bronzes// *Phys. Status Solidi B*. — 1988. — Vol. 150, N 1. — P. 225—235.
230. **Naumovich E., Kharton V., Samokhval V., Kovalevsky A.** Oxiden separation using Bi_2O_3 -based solid electrolytes// *Solid State Ionics*. — 1996. — Vol. 93, N 1—2. — P. 95—103.
231. **Drache M., Wignacourt J., Conflant P.** Bi-M/M'-O and Bi-M/M' — Pb-O: new members of the dimorphic rhombohedral Bi-Sr-O type anionic conductors family// *Ibid.* — 1996. — N 86—88 (Pt. 1). — P. 289—295.
232. **Muller C., Chateigner D., Anne M. et al.** Pressure and magnetic-field effects on the crystallographic texture and electrical conductivity of the $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_2\text{O}_{11-d}$ // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* — 1996. — Vol. 29, N 12. — P. 3106—3112.
233. **Kurek P., Breiter M.** Thermal stability and ionic conductivity of the BIMEVOX.10 ceramics ($\text{ME} = \text{Zn}, \text{Ni}$)// *Solid State Ionics*. — 1996. — N 86—88 (Pt. 1). — P. 131—135.
234. **Полуян А. Ф., Воропаев А. Г., Дубок В. А. и др.** Физико-химические исследования плавленного ионного проводника $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$ // *Весті АН БССР. Сер. хім. н.* — 1988. — N 5. — С. 2905—2908.
235. **Singh K.** Electrical conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$: a mixed conductor// *Solid State Ionics*. — 1996. — Vol. 93, N 1—2. — P. 147—158.
236. **Vannier R., Mairesse G., Nowogrocki G. et al.** Electrical and structural investigations on a new bismuth lead vanadium oxide solid electrolyte// *Solid State Ionics* [Pap.] 8th Int. Conf. Solid State Ionics, Lake Louise, Oct. 20—26, 1991. Pt. 2. — 1992. — N 53—56. — P. 713—722.
237. **Follet-Houttemane C., Boivin J. C., Champarnaud-Mesjard J. C. et al.** Electrical properties of new materials belonging to the $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CdO}-\text{CdF}$ system// *Solid. State Ionics*. — 1992. — Vol. 57, N 3—4. — P. 265—269.
238. **Hairetdinov E., Uvarov N., Wahbi M., Reau I.** Clustering and anionic mobility inside the $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ solid solution// *Solid State Commun.* — 1997. — Vol. 101, N 9. — P. 681—686.
239. **Глот А. Б., Злобин А. П.** Неомическая проводимость керамики на основе диоксида олова// *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* — 1989. — Т. 25, № 2. — С. 322—324.
240. **Ватанабэ Ф., Ясима Й.** Оксидное Na—Bi—Ti—W-соединение кубической системы со структурой пирохлора// *А.с. 62-230621 JP, МКИ 4 C 01 G 41/00, С 30 В 9/12. Пераку гид-зюцу те мукидзайсицу кэнкюсете, № 61-73161, Заявл. 31.03.86. Оpubл. 09.10.87.*
241. **Scarfe D., Bhavaraji S., Jacobson A.** Iodine intercalation in the oxide-ion conductor $\text{BaBi}_8\text{O}_{13}$ // *Chem. Commun.* — 1997. — N 3. — P. 313—314.
242. **De Donpablo M., Garcia-Alvarado F., Moran E.** $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ and related compounds as positive electrode materials for lithium rechargeable batteries// *Solid. State Ionics*. — 1996. — Vol. 91, N 3—4 — P. 273—278.
243. **Skelton J., Serenyi R.** Impoved silver/zinc secondary cells for underwater applications// *J. Power Sources*. — 1997. — Vol. 65, N 1, 2. — P. 39—45.
244. **Bode M., Cachet C., Bash B. et al.** Rechargeability of MnO_2 in KOH media produced by decomposition of dissolved KMnO_4 and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mixtures. 1. Mn—Bi complexes// *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — Vol. 144, N 3. — P. 792—801.

245. **Shiomi M.** Sealed lead acid batteries with improved cathodes and electrolytes// Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP N 08298133. — 1996. — 3 p.
246. **Nagata N., Ichiya K., Saito K.** Anode active mass for alkaline batteries// Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09161781 A2.20 Jun. — 1997. — 4 p.
247. **Yu L.** Rechargeability of MnO_2 in KOH media produced by decomposition of dissolved KMnO_4 and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mixtures. II. A reaction viewpoint on the role of Bi// J. Electrochem. Soc. — 1997. — Vol. 144, N 3. — P. 802—809.
248. **Zhong S., Wang J., Lio H. et al.** Influence of alloying with bismuth on electrochemical behavior of lead-calcium-tin grid alloys// J. Power Sources. — 1997. — Vol. 66, N 1—2. — P. 107—113.
249. **Kuksenko S. P., Danilin V. V., Lugovoy V. P., Barsukov V. Z.** Copper oxide and mixed lead-bismuth oxide as cathodes of button-type lithium batteries with high rate pulse characteristics// 43rd Meet., Cordova, Sept. 20—25, 1992: Abstr. Int. Soc. Electrochem. (1st). — Cordova, 1992. — P. 307.
250. **Ito T.** Palladium-silver electrically conducting paste// Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08298018 A2 12 Nov. — 1996. — 7 p.
251. **Taguchi S., Watanabe Y., Afozawa M., Sakai T.** Electroconductive pastes for low-temperature sintering in manufacture of resistors// Jpn Kokai Tokkyo Koho. JP 09219301. — 1997. — 6 p.
252. **Vogt M., Shoemaker E., Turner T.** A trainable cermet gas microsensor technology using cyclic voltammetry and neural networks// Sens. Actuators. B. — 1996. — Vol. B36, N 1—3. — P. 370—376.
253. **Gualtieri A., Immovilli S., Prudenziati M.** Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound $w\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // Powder Diffr. — 1997. — Vol. 12, N 2. — P. 90—92.
254. **Adamian Z., Abovian H., Aroutiounian V.** Smoke sensor on the base of Bi_2O_3 sesquioxide// Sens. Actuators. B. — 1996. — Vol. B35, N 1—3. — P. 241—243.
255. **Lin F., Takao Y., Shimizu Y., Egashira H.** Zinc oxide varistor gas sensor. I Effect of Bi_2O_3 content on the H_2 -sensing properties// J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, N 9. — P. 2301—2306.
256. **Сардфарлы Р., Пашаев Х., Свардаров Ш. и др.** Газочувствительный элемент: А.с. 1820938// БИ. — 1993. — № 31.
257. **Glaquinta D., Loyer H.** Synthesis and structure of $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ // J. Alloys and Compounds. — 1992. — Vol. 184, N 1. — P. 151—160.
258. **Xiang L. X., Zhang Z. S.** A low-temperature zirconia oxygen gauge based on new oxide composite electrodes// Sens. Actuators. — 1996. — Vol. B37. — N 3. — P. 175—177.
259. **Arshak K., Ansari F., McDough D., Collins D.** Development of a novel thin-film strain gauge sensor system// Meas. Sci. Technol. — 1997. — Vol. 8, N 1. — P. 58—70.
260. **Mamedov E.** Bismuth containing oxides as catalysts for oxidative coupling of hydrocarbons// Catal. Rev. Sci. and Eng. — 1994. — Vol. 36, N 1. — P. 1—23.
261. **Moser W., Lennhoff I., Cnossen I. et al.** The preparation of advanced catalytic materials by aerosol processes// Adv. Catal. Nanostruct. Mater. — 1996. — P. 535—562.
262. **Sasaki Y., Mori K., Moriya K.** Process for producing molybdenum bismuth-containing metal oxide catalyst// Pat. 5071814 US, МКИ 5 B 01 J 21/02; B 01 I 27/186; Nitto Chemical Ind. Co.; N 497299-1991.

263. **Shiotani T., Taniguchi Y., Okita M.** Manufacture of catalysts for synthesis of unsaturated aldehydes and unsaturated carboxylic acids// Jpn. Kokai Tokkyo Koho IP 09225309 A2. — 1997. — 7 p.
264. **Galvan D., Fuentes S., Avalosborja M. et al.** Structure and catalytic activity characterization of bismuth molybdate catalysts// *Catalysis Lett.* — 1993. — Vol. 18, N 3. — P. 273—281.
265. **Legendre O., Caillod J., Jaefoe P.** Composition catalitique pour la preparation d'aldehydes α -, β -insatures par oxidation d-olefines en phase gazeuse et procede d'oxidation// A.c. 2670686 FR, MKU 5 B I 24/14; 23/04; 23/16; C 07 C 47/22; 45/27; Rhone — poulenc chimie; N 9016388; Заявл. 20.12.90. Опубл. 26.06.92.
266. **Chen T., Yuan S. Y., Liu G. Z., Yu Z. L.** Structure and catalytic activity for propylene oxidation of Bi—Mo—Nb complex oxide catalysts// *Acta Chim. Sin.* — 1994. — Vol. 52, N 6. — P. 521—528.
267. **Wassel M., Khamamedova A., Adyamov K.** Role of mechanical treatment in preparation of multicomponent bismuth molybdate catalyst for propylene ammoxidation// *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* — 1992. — Vol. 57, N 5. — P. 1028—1032.
268. **Moro-oka Y., Hiura N., Fujikawa N. et al.** Selective oxidation and ammoxidation of propane to form acrolein and acrylonitrile// 10th Int. Congr. Catal., Budapest, 19 July, 1992; Prepr. and Abstr. Book. — Budapest, 1992. — P. 128.
269. **Enjalbert R., Hasselmann G., Galy J.** $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}\text{E}_{12}]_n$ columns and lone pairs E in $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$: synthesis, crystal structure, and chemistry of the Bi_2O_3 — MoO_3 — V_2O_5 system// *J. Solid State Chem.* — 1997. — Vol. 131, N 2. — P. 236—245.
270. **Shyder T. P., Hill C. G.** Stability of bismuth molybdate catalysts at elevated temperatures in air and under reaction conditions// *J. Catal.* — 1991. — Vol. 132, N 2. — P. 536—555.
271. **El Jamal M., Forissier M., Auroux A.** Nature of the β -phase of bismuth molybdate// *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1.* — 1988. — Vol. 84, N 9. — P. 3169—3174.
272. **Lintz H., Quast A.** Partial oxidation of butadiene to furan at bismuth molybdate catalysts// *Catal. Lett.* — 1997. — Vol. 46, N 3, 4. — P. 255—259.
273. **Hermann I. M., El Jamal M., Forissier M.** Evidence by electrical conductivity for an excess of bismuth as Bi^+ interstitials at the surface of gamma phase B_2MoO_6 consequence for selectivity in propene catalytic oxidation// *React. Kinet. and Catal. Lett.* — 1988. — Vol. 37, N 2. — P. 255—260.
274. **Kim J. S., Woo S. I.** Selective ammoxidation of propane over Ca—Bi—Mo oxide catalyst// *Appl. Catal. A-Gen.* — 1994. — Vol. 110, N 2. — P. 173—184.
275. **Voskresenskaya E., Kurteeva L., Anshits A.** Solid solutions of bismuth oxide as promising catalysts for oxidative coupling of methane// *Appl. Catal. A.* — 1992. — Vol. 90, N 2. — P. 209—216.
276. **Pospisil M., Musca V., Silber R.** Radiation influencing of catalytic activity and reactivity of selected mixed oxides// *Acta Politech.* — 1997. — Vol. 37, N 1. — P. 17—25.
277. **Zeng Y., Lin Y.** Catalytic properties of yttria doped bismuth oxide ceramics for oxidative coupling of methane// *Appl. Catal. A.* — 1997. — Vol. 159, N 1—2. — P. 101—117.
278. **Franklin T., Lee K., Manlangit E., Nnodimele R.** Bismuth (III) and copper (II) oxides as catalysts for the electro-oxidation of organic compounds// *J. Electrochem. Soc.* — 1996. — Vol. 143, N 11. — P. 3435—3440.

279. Воскресенская Е. Н., Куртеева Л. И., Цыганкова С. И., Аншиц А. Г. Роль решеточно-го кислорода оксидного катализатора в реакции окислительной димеризации метана// Химия тверд. топлива. — 1993. — № 2. — С. 79—84.
280. Moens L., Ruiz P., Delmon B., Devillers M. Enhancement of total oxidation of isobutene on bismuth-promoted tin oxide catalysts// Catal. Lett. — 1997. — Vol. 46, N 1—2. — P. 93—99.
281. Desmurs J., Labrouillere M., Dubac J. et al. Bismuth (III) salts in Friedel-Crafts acylation// Ind. Chem. Libr. — 1996. — Vol. 8. — P. 15—28.
282. Prajapati D., Sandhu J. Bismuth (III) chloride as a new catalyst for Knoevenagel condensation in the absence of solvent// Chem. Lett. — 1992. — N 10. — P. 1945—1946.
283. Ohki H., Wada M., Akiba K. Bismuth trichloride as a new efficient catalyst in the aldol reaction// Tetrahedron Lett. — 1988. — Vol. 29, N 37. — P. 4719—4722.
284. Komatsu N., Ishida J., Suzuki H. Bismuth bromide-catalyzed reductive coupling of carbonyl compounds and its application to the synthesis of novel crownphanes// Tetrahedron Lett. — 1997 — Vol. 38, N 41. — P. 7219—7222.
285. Ueda W., Isozaki T., Sakyu F. et al. Complex metal halide oxides (I): Bismuth chloride oxides having various structures as catalysts for oxidative coupling of methane// Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1996. — Vol. 69, N 2. — P. 485—491.
286. Ueda W., Yamazaki M., Morikawa Y. Catalytic activities of layered metal chloride oxides for the dehydrohalogenation of t-butyl halides// Bull. Chem. Soc. Jap. — 1993. — Vol. 66, N 1. — P. 347—349.
287. Ueda W., Lin S., Tohmoto I. Highly selective oxidative dehydrogenation of ethane to ethene over layered complex metal chloride oxide catalysts// Catal. Lett. — 1997. — Vol. 44, N 3, 4. — P. 241—245.
288. Lin S., Ueda W. Oxidative dehydrogenation of ethane over lanthanum-substituted layered complex bismuth chloride oxide catalysts// Chem. Lett. — 1997. — N 9. — P. 901—902.
289. Huang L., Sleight A. Synthesis and structure of a new bismuth containing oxichlorides: $\text{BiSr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ and $\text{BiCa}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ // J. Solid State Chem. — 1992. — Vol. 96, N 1. — P. 154—161.
290. Coin Ch., Zevaco Th., Dunach F., Postel M. Bismuth (III) carboxylates as a new class of oxidants: pyridinecarboxylates and aromatic dicarboxylates in the oxidative cleavage of aryl epoxides and α -ketols// Bull. Soc. Chim. Fr. — 1996. — Vol. 133, N 9. — P. 913—918.
291. Kallal K., Coin Ch., Dunach E., Postel M. Bismuth (III) carboxylates as catalysts in the oxidative cleavage of epoxides and α -hydroxy ketons// New J. Chem. — 1997. — Vol. 21, N 4. — P. 495—502.
292. Coin C., Zevago Th., Dunach E., Postel M. Bismuth (III) carboxylates as a new class of oxidants: pyridinecarboxylates and aromatic dicarboxylates in the oxidative cleavage of aryl epoxides and α -ketols// Bull. Soc. Chim. Fr. — 1996. — Vol. 133, N 9. — P. 913—918.
293. Висловский В. П., Байдикова И. В., Мамедов Э. А., Ризаев Р. Г. Механизм окислительной дегидродимеризации метана на висмутмарганцевом оксидном катализаторе// Кинетика и катал. — 1993. — Т. 34, № 2. — С. 276—280.
294. Baldikova L., Matralis M., Haud J. et al. Characterization of bismuth — manganese oxidative coupling// Appl. Catal. — 1992. — Vol. 89, N 2. — P. 169—182.
295. Aghabozorg H., Flavell W., Savakini B. Catalytic properties of $\text{Bi}_4\text{V}_2-x\text{Sb}_x\text{O}_{11-d}$ in methanol oxidation// J. Catal. — 1997. — Vol. 167, N 1. — P. 164—171.

296. **Haber I., Zazhigalov V. A., Stoch I. et al.** Mechanochemistry: the activation method of VPO catalysts for *n*-butane partial oxidation// *Catal. Today*. — 1997 — Vol. 33, N 1—3. — P. 39—47.
297. **Bhattacharya A., Chard S., Mallic K., Talayan R.** Catalytic coupling of methane on metal oxides. I Effect of oxidation state bismuth and reversibility of lattice oxygen on activity in barium-lanthanum bismuth oxides// *Appl. Catal.* — 1992. — Vol. 85, N 2. — P. 135—145.
298. **Arora N., Deo G., Wachs I., Hirt A.** Surface aspects of bismuth-metal oxide catalysts// *J. Catal.* — 1996. — Vol. 159, N 1. — P. 1—13.
299. **Воскресенская Е. Н., Куртеева Л. И., Аншиц А. Г.** Висмутосодержащие оксидные катализаторы для процесса окислительной димеризации метана// Висмутовые соединения и материалы. — Коктебель; Челябинск, 1992. — С. 82—84.
300. **Андрюшкевич Т. В.** Использование висмутосодержащих катализаторов в селективном окислении углеводородов// Там же. — С. 85—90.
301. **Tani T.** *Pfotographic Sensitivity*. — N.Y.: Oxford University Press, 1995. — 254 p.
302. **Перспективы и возможности несеребряной фотографии/** Под ред. А. Л. Картужанского. — Л.: Химия, 1988. — 240 с.
303. **Несеребряные фотографические процессы/** Под ред. А. Л. Картужанского. — Л.: Химия, 1984. — 376 с.
304. **Еремин Л. П.** Фотолиз галогенов свинца и фотографические процессы. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989. — 192 с.
305. **Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В., Кухарева М. С.** Бессеребряная светочувствительная композиция: А.с. 1073744 СССР// Б.И. — 1984. — № 6.
306. **Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В.** О применении соединений висмута в качестве носителей светочувствительности в процессе с физическим проявлением// *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.* — 1981. — Т. 26, № 1. — С. 61—63.
307. **Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В., Капариха А. В.** О проявлении серебряных центров фотографических слоев на основе BiOBr в медных физических проявителях// Там же. — 1981. — Т. 26, № 3. — С. 197—199.
308. **Логинова Н. В., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. и др.** Электронно-микроскопическое исследование оксигалогенидов висмута в фотографических слоях со связующим// *Вестн. АН БССР. Сер. хим. науки*. — 1987. — № 1. — С. 26—29.
309. **Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В.** Фотолиз соединений висмута в фотографических слоях// Там же. — 1985. — № 3. — С. 36—38.
310. **Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В.** Продукты фотолиза соединений висмута в фотографических слоях// Там же. — 1984. — № 5. — С. 45—50.
311. **Логинова Н. В., Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Руткевич Д. Л.** Особенности процессов химического усиления фотохимических эффектов в фотослоях на основе соединений висмута// *Мат-лы научн.-практ. конф. "Висмутовые соединения и материалы"*. — Коктебель; Челябинск, 1992. — С. 65—67.
312. **Поздняк С. К., Кулак А. П.** Спектральная сенсibilизация фотоэлектрохимического процесса на оксигалогенидах висмута органическими красителями// *Химия высоких энергий*. — 1985. — Т. 19, № 2. — С. 128—132.

313. Журавлев В. К., Кулагин Д. Г., Шустов М. А. и др. Оптическое и термическое проявление светочувствительных слоев трииодида висмута// Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. — 1980. — Т. 25, № 2. — С. 132—133.
314. Захаров Ю. А., Журавлев В. К., Шустов М. А. Фотохимическое разложение пленок BiI_3 // Там же. — 1980. — Т. 25, № 3. — С. 187—192.
315. Минина А. В., Михайлов Ю. И., Юхин Ю. М., Боханов Б. Б. Фотолиз висмуторганических соединений// Мат-лы 10-й Междунар. конф. по радиац. физике и химии неорг. материалов. — Томск, 1999 — С. 246—247.
316. Капаев Б. В., Соколова И. В. Фотолиз в сложных композициях на основе ПВС и галогенсодержащих соединений металлов// Журн. физ. химии. — 1984. — Т. 58, № 5. — С. 1147—1150.
317. Wojtczak J., Borowiak T. Photolysis of bismuth trihalides in the solid state// Bull. Soc. Amis Sci. et Lett. Poznan. — 1970 — Vol. B21. — P. 113—120.
318. Tubbs M. High resolution image recording on photosensitive halides layers// J. Photogr. Sci. — 1969. — Vol. 17. — P. 162—169.
319. Кикинешин А. А., Сумак Д. Г. Сенсбилизация фотохимического процесса в полупроводниковых слоях BiI_3 // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. — 1973. — Т. 18, № 6. — С. 464—465.
320. Tubbs M. The optical properties and chemical decomposition of halides with layer structures. 2. Defects, chemical decomposition, and photographic phenomena// Phys. Status Solidi. — 1975. — Vol. B67, N 1. — P. 11—49.
321. Iimura T., Saito I. Lithium containing ferrite carrier for electrophotography// Jpn. Kokai Tokyo Koho. JP N 09006052. — 1997. — 6 p.
322. Afanas'ev Yu., Mokrushina E., Nechitaïlov A., Prokof'ev V. Effect of the degree of purification of the starting materials on recording of dynamic holograms in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals// Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. — 1997. — Vol. 23, N 5. — P. 27—32.
323. Rackerman F., Riehemann S., Buse K., Dirksen D., Bally G. Diffraction efficiency enhancement of Holographic gratings in $\text{Bi}_2\text{Ti}_{0,76}\text{V}_{0,24}\text{O}_{20}$ crystals after recording// J. Opt. Soc. Am. B. — 1996. — Vol. 13, N 10. — P. 2299—2305.
324. Uchida H., Soyama N., Kogeyama K. et al. Characterization of self-patterned $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films from photo-sensitive solutions// Integr. Ferroelectr. — 1996. — Vol. 16, N 1—4. — P. 41—52.
325. Калоев Н. П., Дзеранова К. Б. Термодинамическое исследование систем $\text{BiI}_3\text{—AgI}$ и $\text{BiBr}_3\text{—AgBr}$ в приближении модели идеально ассоциированных растворов// Журн. неорг. химии. — 1989. — Т. 34, вып. 2. — С. 532—534.
326. Стуазинский О. П., Картужанский А. Л., Плаченев Б. Т. Фотолиз комплексных галогенидов неметаллов в спиртовых и неспиртовых растворах в присутствии хинонов// Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1989. — Т. 32, № 1. — С. 31—34.
327. Rosik L. O. Pat USA N 5616312 A. 1 Apr. — 1997.
328. Гусев В. А., Деменко С. П. Исследование фотографического процесса в силико- и германосилленитах// Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематограф. — 1988. — Т. 33, № 6. — С. 460—462.

329. **Hart D., Hunt C., Martin J.** Low-temperature photochromic response of gallium-doped bismuth germanium oxide// *J. Appl. Phys.* — 1993 — Vol. 73, N 8. — P. 3974—3978.
330. **Borowiec M., Szymczak H., Zmija I.** Photochromic effect in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: Ce// *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng.* — 1997. — P. 184—186.
331. **Foldvari I., Kappers L., Powell R. et al.** Photorefractive and photochromic properties of bismuth tellurite// *Mater. Sci. Forum.* — 1997. — P. 239—241.
332. **Foldvari I., Peter A., Kappers L. et al.** Absorption and photochromic effects related with chrominm in bismuth tellurite Bi_2TeO_5 // *Ibid.* — 1997. — P. 315—320.
333. **Chen D., Miura Y., Murata Y. et al.** Photochromic properties in cadmium bismuth aluminate glasses and its oxidation treatment effect// *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 1997. — N 105 (April). — P. 322—328.
334. **Агранович В. М., Галанин М. Д.** Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978. — 384 с.
335. **Шульгин Б. В., Полупанова Т. И., Кружалов А. В., Скориков В. М.** Ортогерманат висмута. — Екатеринбург: Внешторгиздат, УрО, 1992. — 170 с.
336. **Бурачас С. Ф., Мартынов В. П., Пирогов Е. Н. и др.** Способ выращивания монокристаллов германата висмута: А.с. 1810401// БИ. — 1993. — № 15.
337. **Заднепровский Б. Н., Нефедов В. А., Нефедов П. В., Дороговин Б. А.** Влияние условий выращивания на сцинтилляционные параметры $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Неорган. матер.* — 1992. — Т. 28, № 10—11. — С. 2182—2185.
338. **Абдрахманов М. С., Гаврилов В. В., Мендыбаев К., Чернов С. А.** Люминесценция и поглощение кристаллов BGO при облучении импульсами высокоэнергетических электронов// *Оптика и спектроскопия.* — 1992. — Т. 72, № 3 — С. 625—631.
339. **Kim G., Gasanov E.** Spectrometric properties and radiation damage of BGO crystals// *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. End., 3115 (Hard X-Ray Detector Physics, Optics and Applications).* — 1997. — P. 284—289.
340. **Raymond S. G., Luff B. J., Townsend P. D. et al.** Thermoluminescence spectra of doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Radiat Meas.* — 1994. — Vol. 23, N 1. — P. 195—202.
341. **Buzmakova C. T., Shulgin B. V., Viktorov L. V.** Effect of copper and ytterbium dopants on scintillation properties of bismuth ortogermanate// *Inorg. Mater.* — Engl. Tr. — 1994. — Vol. 30, N 12. — P. 1445—1447.
342. **Nazarova T., Nazarov M., Saparin G., Obyden S.** Color catodoluminescence from $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals// *Radiat. Eff. Defects Solids.* — 1995. — Vol. 135, N 1—4. — P. 367—368.
343. **Каванака Т., Нагарэо Т.** Сцинтиллятор, способ его изготовления и детектор радиации с использованием сцинтиллятора// *Кокай Токке Кохо. Сер. 3(3).* — № 105 — 1991. — С. 655—658.
344. **Беленович Л. Н., Бузовкина Н. В., Гаврилов В. А. и др.** Выращивание крупногабаритных кристаллов со структурой силленита на печах с весовым методом контроля диаметра// 7 Всесоюз. конф. по росту кристаллов. 14—19 нояб. 1988. — М., 1988. — С. 228—229.
345. **Kobanashi M., Ishii M., Harada K., Yamaga I.** Bismuth silikate $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ a faster scintillator than bismuth germanate $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res A.* — 1996. — Vol. 372, N 1—2. — P. 45—50.

346. Бекташов Б., Шехмаметьев Р. И. Биэлектронная люминесценция кристаллов BiI_3 при лазерном возбуждении// Физ. тверд. тела. — 1992. — Т. 34, № 8. — С. 2407—2414.
347. Pustovarov V., Shul'gin B., Zinin E. et al. Spectra and kinetics of the luminescence of $\text{Bi}_2\text{Ga}_3\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Al}_3\text{O}_9$ with excitation by synchrotron radiation// Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. — 1996. — Vol. 22, N 15. — P. 19678—19682.
348. Garcia J., Remon A., Urchutegui M. et al. Annealing- and irradiation-induced infrared luminescence of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ceramics// Phys. Stat. Solidi A. — 1997. — Vol. 159, N 2. — P. 535—541.
349. Van Kirk Susan E., Martin Steve W. Preparation and characterization of high-density PbO — Bi_2O_3 — B_2O_3 glasses// J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — Vol. 75, N 4. — P. 1028—1031.
350. Blasse G. Classical phosphors: A Pandora' box// J. Lumin. — 1997. — N 72—74. — P. 129—134.
351. Dotsenko V., Efryushina N., Berezovskaya I. Luminescence properties of $\text{GaBO}_3\text{:Bi}^{3+}$ // Mater. Lett. — 1996. — Vol. 28, N 4—6. — P. 517—520.
352. Lin J., Su Q., Wang S., Zhang H. Influence of crystal structure on the luminescence properties of Bi(III) , Eu(III) and Dy(III) in Y_2SiO_5 // J. Mater. Chem. — 1996. — Vol. 6, N 2. — P. 265—269.
353. Vecht A., Smith D. Phospor materials// PCT Int. Appl. — 1997. — WO 9735943. — 10 p.
354. Ilmer H., Grabmaier B., Blasse G. Luminescence of Bi^{3+} in gallate garnete// Chem. Mater. — 1994. — Vol. 6, N 2. — P. 204—206.
355. Jagannathan R. Eu^{3+} luminescence in $\text{BiSr}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ — a potential red phosphor// J. Luminesc. — 1996. — Vol. 68, N 2—4. — P. 211—216.
356. Anh T., Minh L., Strek W., Barthou C. Energy transfer and dynamic luminescence of material containing rare earth ions used in X-ray medical imaging// J. Lumin. — 1997. — N 72—74. — P. 745—747.
357. Zhang Y. Bismuth — activated potassium lanthanum niobate// Pat. US. N 5616285 A1. — 1997. — Apr. — 14 p.
358. Efryushina N., Dotsenko V., Berezovskaya I. Luminescence properties of solid solution $\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3\text{—Bi}^{3+}$ // Mater. Lett. — 1996. — Vol. 28, N 4—6. — P. 517—520.
359. Jahnke A., Ostertay M., Ilmer M., Grabmaier B. Thermoluminescence of doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnet ceramics// Radiat. Eff. Defect Solid. — 1995. — V. 135, N 1—4. — P. 899—903.
360. Каргин В. Ф., Каргин Ю. Ф., Скориков В. М. и др. Синтез и изучение сцинтилляционных свойств монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1984. — Т. 20, № 5. — С. 815—817.
361. Бурачас С. Ф., Долгих Т. Н., Дидаш И. Н. и др. Синтез соединений типа $\text{Bi}_4\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ и исследование их сцинтилляционных параметров// Висмутовые соединения и материалы. — Коктебель: Челябинск, 1992. — С. 74—75.
362. Машковский М. Д. Лекарственные средства. Т. 1. — М: Медицина, 1995. — С. 389—392.
363. Wesolowski M. Inorganic Bismuth (III) compounds in the therapu// Arzneimittell-Forsch. — 1978. — Bd. 28, N. 3. — S. 372—378.
364. Iffland R., Seiler H. G., Sigel A. Bismuth// Handbook on Mettals in Clinica. 1994. — P. 269—281.

365. **Lambert J. R., Midolo P.** The actions of bismuth in the treatment of *Helicobacter pylori* infection// *Aliment. Pharmacol. Ther.* — 1997. — Vol. 11, N 1. — P. 27—33.
366. **Dittes V., Vogel E., Keppler B.** Overview on bismuth (III) and bismuth (V) complexes with activity against *Helico*// *Coord. Chem. Rev.* — 1997. — Vol. 163. — P. 345—364.
367. **Langtry H. D., Wilde M. I.** Lansoprazole. An update of its pharmacological properties and clinical efficiency in the management of acid-related disorders// *Drugs.* — 1997. — Vol. 54, N 3. — P. 473—500.
368. **Пат. 3101627** Япония, МКИ А61К 49/04, А61L 29/00 Рентгеноструктурное средство/Онис К., Кайдэ Я., Морита Ю. — № 1 — 239696; Заявл. 14.09.89; Оpubл. 26.04.91. Ко-кай Токио Кохою Сер. 3(2). — 1991. — Vol. 33. — P. 179—182.
369. **Туркевич Н. М.** Органические комплексные соединения с атомом висмута в анионе// *Усп. химии.* — 1956. — Т. 25, вып. 2. — С. 242—248.
370. **Herrmann W. A., Herdtweck E., Scherer W. et al.** Neue Hydroxycarboxylat-Komplexe von Bismutt. Synthese und Struktur von Bismut (III)-malat-monohydrat und Bismut (III)-tartrat-trihydrat// *Chem. Ber.* — 1993. — Bd. 126, H. 1 — S. 51—56.
371. **Herrmann W. A., Herdtweck E., Pajdla L.** Colloidal bismuth subcitrate (cbs): isolation and structural characterization of the active substance against *helicobacter pylori*, a causal factor of gastric diseases// *Inorg. Chem.* — 1991. — Vol. 30, N 12. — P. 2579—2581.
372. **Herrmann W. A., Herdtweck E., Pajdla L.** The crystal and molecular structure of the ammonium bismuth citrate dihydrate $[(\text{NH}_4)^+\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ // *Z. Kristallogr.* — 1992. — Bd. 198, H. 3. — S. 257—264.
373. **Herrmann W. A., Kiprof P., Scherer W., Pajdla L.** Metallkomplexe in Biologie und Medizin. IV Darstellung und kristallstruktur von bis (aminoethanthiolato) bismut (III)-nitrat-monohydrat// *Chem. Ber.* — 1992. — Bd. 125, H. 12. — S. 2657—2660.
374. **Herrmann W. A., Herdtweck E., Pajdla L.** Metallkomplexe in Biologie und Medizin. VI. Darstellung und Kristallstruktur von (penicillaminato-O,S,N) Bismut (III)-chlorid// *Ibid.* — 1993. — Bd. 126, H. 4. — S. 895—898.
375. **Asato E., Katsura K., Mikuriya M. et al.** Synthesis, structure and spectroscopic characterization of bismuth citrate compounds and bismuth-containing ulcer healing agent colloidal bismuth subcitrate (cbs). 3. Crystal and solution structures of $\text{K}(\text{NH}_4)[\text{Bi}_2(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 2, 4$)// *Inorg. Chem.* — 1993. — Vol. 32, N 23. — P. 5322—5329.
376. **Asato E., Katsura K., Mikuriya M. et al.** Synthesis, structure, and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds and the bismuth-containing ulcer-healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS). 4. Crystal structure and solution behavior of a unique dodecanuclear cluster $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$ // *Ibid.* — 1995. — Vol. 34. — P. 2447—2454.
377. **Asato E., Hol C. M., Hulsbergen F. B. et al.** Synthesis, structure and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds. Pt. II. Comparison between crystal structures of solid bismuth citrates and commercial CBS, using thermal and spectroscopic methods// *Inorg. Chim. Acta.* — 1993. — Vol. 214. — P. 159—167.
378. **Asato E., Katsura K., Mikuriya M. et al.** Isolation of unique hexanuclear $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})(\text{Cit})_3 \times x(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ cluster from the bismuth-containing ulcer healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS) // *Chem. Letters.* — 1992. — N 10. — P. 1967—1970.

379. **Radecki A., Wesolowski M.** Thermal decomposition of bismuth (III) compounds in medicine// *Thermochim. Acta.* — 1976. — Vol. 17. — P. 217—229.
380. **Ильченко А. А., Зурашвили Н. Г., Жуховицкий В. Г., Городинская В. С.** Оценка эффективности лечения де-нолом и основным нитратом висмута больных язвенной болезнью с пилорическим хеликобактериозом// *Терап. архив.* — 1991. — № 2. — С. 21—27.
381. **Пат.** 19510229 Германия. МКИ C07F 9/94, A61K 33/24. Antimikrobiell und antineoplastisch wirkende Bismutverbindungen mit Tropolon-Thiosemicarbazon und Ditiocarbazonsäure — esterverbindungen und diese enthaltende/ *Arzneimittel Dittes U., Seifried V., Kepper B.K.* — N 19510229.O; Заявл. 23.03.95; Опубли. 29.09.96.
382. **Slikkerveer A., Noach L. A., Tytgat G. N. J. et al.** Comparison of enhanced elimination of bismuth in humans after treatment with meso-2,3-dimercaptosuccinic acid and D,L-2,3-dimercaptopropane-1-sulfonic acid// *Analyst.* — 1998. — Vol. 123, N 1. — P. 91—92.
383. **Suhodolcan V., Kocjan D., Krizman I., Kozjek F.** Gastric stability of amoxicillin in the presence of bismuth subcitrate// *Acta Pharm.* — 1994. — Vol. 44, N 4. — P. 347—352.
384. **Пат.** 4.851398 США, МКИ C11C 1/00. Лекарственные препараты на основе висмута/ *Revici E.* — N 103225; Заявл. 30.09.87; Опубли. 25.07.89.
385. **Пат.** 5013560 США, МКИ A01N 59/16; 55/02. Устойчивые к микробиологическому загрязнению жидкие фармацевтические суспензии, содержащие висмут/ *Stentz L. L., Maney J.R., Sox T.E.* — N 324927; Заявл. 17.03.89; Опубли. 07.05.91.
386. **Пат.** 4935406 США, МКИ A61K 31/715; C07H 15/00 Use of bismuth (phosph/sulf) ated sacchapides against campylobacter-associated gastrointes tinal disooders/ *Coleman J. C., Cole D. L.; Marion Lab., Inc.* — N 246755; Заявл. 20.09.88; Опубли. 19.06.00.
387. **Пат.** 2703250 Франция, МКИ A61K 33/00, 47/30 Nouvelles compositions pharmaceutiques a base de bismuth et leur procede de preparation/ *Chicouri M., Chicouri I.* — N 9303684; Заявл. 30.03.93; Опубли. 07.10.94.
388. **Патент** WO 93/17679 Междунар. РСТ, МКИ A61K 31/29, 31/34. Compositions containing ranitidine/bismuth carboxylates salts/ *Douglas S., Hippenstall C., Roy S., Norman R; Glaxo Group Ltd.* — N 92/00498; Заявл. 05.03.92; Опубли. 16.09.93.
389. **Пат.** 2253346 Великобритания, МКИ A61K 9/62 Delayed release oral dosage forms for treatment of intestinal disorders/ *Rhodes J., Evans B.K.* — N 9103795.2; Заявл. 22.02.91; Опубли. 09.09.92.
390. **Пат.** 5128140 США, МКИ A61R 9/48. Swallowable pharmaceutical compositions/ *Chapura F. B., Mitra S.; The Procter Gamble Co.* — N 6410030; Заявл. 14.01.91; Опубли. 07.07.92.
391. **Пат.** 20092 Венгрия, МКИ A61K 31/47. Equipment for treatment of warts (verruca)/ *Lelkes M., Hohmann J.* — N 78 — Lt 834; Заявл. 21.11.78; Опубли. 27.06.81.
392. **А.с.** 405549 СССР, МКИ A61K 9106. Мазь Бланшея АБ для обработки тропической язвы/ *Бланшей А.Б.* — № 1725047; Заявл. 15.12.71; Опубли. 30.09.79// *Бюл. откр., изобр.* — 1979. — № 36. — С. 209.
393. **Пат.** 3.127649 DE МКИ A61K 33/30. Cream for treatment of skim disorders/ *Kozak P.* — N 3026505; Ann. 12.07.80; Pub. 19.08.82.
394. **Пат.** 59588 Румыния МКИ A61K 9/00. Antismoking chewing gum/ *Gagiu F., Budiu T., Lavu P., Budiu O.* — N 66182.; Заявл. 09.03.71 № Опубли. 30.11.75.

395. А.с. 1123695 СССР, МКИ А61К 6/00. Паста для заполнения зубных каналов/ Воробьев В.С., Паникаровская В.В., Суслowa С. И. — № 3639637; Заявл. 10.05.83; Оpubл. 15.11.84// Откр., изобр. — 1984. — № 42. — С. 28.
396. Vseteckova M. Preparation of antacid tablets// Farm. Obz. — 1986. — Vol. 55, N 2. — P. 87—88.
397. Rutten G. M. Das System Wismuthoxid, Salpetersäure und Wasser// Z. Anorg. Allgem Chem. — 1902. — Bd. 30, H. 5. — S. 342—405.
398. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
399. Специальная фармацевтическая химия. Ч. 2. — Пятигорск, 1996. — 608 с.
400. Lazarini F. The crystal structure of bismuth basic nitrate, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. — 1978. — Vol. 34, N 11. — P. 3169—3173.
401. Михайлов Ю. И., Юхин Ю. М., Щербинина В. Н., Логвиненко В. А. Термический анализ основного нитрата висмута// Журн. неорган. химии. — 1991. — Т. 36, вып. 8. — С. 1913—1918.
402. Пат. РФ № 2139080, МКИ А 61К 35/78. Способ получения средства, обладающего противоязвенным и антацидным действием/ Назаренко П. В., Бакун В. П., Довгаль А. П. и др. — № 98120571/11; Заявл. 11.06.98; Оpubл. 10.10.99. Бюл. № 28.
403. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и теххимических препаратов. — М.; Л.: ОНТИ, 1934. — 489 с.
404. Сингаловский Н. З. Соли редких и цветных металлов. — Л.: Госхимтехиздат, 1932. — 287 с.
405. Кацнельсон М. М. Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов. Практические работы для химиков, медиков, фармацевтов. — Л.: Госхимтехиздат, 1933. — 276 с.
406. Thesen R., Liekfeld H., Morck H. Коллоидный субцитрат висмута для терапии язвы// Pharm. Ztg. — 1988. — Bd. 133, H. 51/52. — S. 34—37.
407. Loffeld R. J. L. F. Helicobacter pylori — основной фактор развития язвенной болезни двенадцатиперстной кишки// Русс. медицин. журн. — 1995. — Т. 1, № 4. — С. 22—24.
408. Реут А. А., Лях Г. П., Неретина С. В. и др. Helicobacter pylori в этиологии и патогенезе гастрита и язвенной болезни// Сиб. медицин. журн. — 1998. — № 4. — С. 5—12.
409. Пат. 83-01001 ВО, МКИ А61К 9/14, 31/29. Bismuth containing composition for treating peptic ulcers/ Bos P. J. H., Engel D. J. C., De J. H. — N 304372; Заявл. 22.09.81; Оpubл. 31.03.83// Изобрет. в СССР и за рубежом. — 1983. — Вып. 13, № 20.
410. Пат. 155743 Польша, МКИ C07C 59/265, A61K 31/29. Способ получения основного трикалий-висмут-цитрата/ Zielinski S., Pfeiffer B., Domanska P. — Заявл. 26.12.88; Оpubл. 30.09.92.
411. Пат. 148307 Польша, МКИ А61К 31/29, 33/02. Sposob otrzymywania cytrynianu Bizmutawo-amonowo-potasowego/ Lemiesz L., Marszal K., Ptaszyns L. et al. Farmaceutyczne "Polfa". — N 261044; Заявл. 13.08.86.; Оpubл. 31.03.90.
412. Пат. 547096 Испания, МКИ C07C 59/265. Antiulcer drug/ Salvador D.D. — Заявл. 19.09.85; Оpubл. 16.03.86.

413. Пат. 363502 ЕР, МКИ А61К 33/24. Жидкие лекарства, содержащие висмут, для обработки гастроэнтеральных атсезов/ Bertholdt H., Michalczyk D., Urban G. — N 88-116730; Заявл. 08.10.88; Оpubл. 18.04.90.
414. Пат. 292133 ГДР, МКИ А61К 31/29, 47/00. Жидкий висмутсодержащий лекарственный препарат, способ его получения и применения/ Bertholdt H., Michalczyk D., Urban G. — N 3372750; Заявл. 23.01.90; Оpubл. 25.07.91.
415. Пат. 151583 Польша, МКИ С07С 59/265, А61Л 31/29. Способ получения коллоидного раствора основного трикалийзамещенного цитрата висмута, обладающего фармакологической активностью/ Zielinski S., Pfeiffer B., Domanska D. — N 266556; Заявл. 29.06.87; Оpubл. 29.03.91.
416. Лекарственные препараты в России: Справочник Видаль. 5-е изд. — М.: АстраФарм-Сервис, 1999. — 1520 с.
417. Пат. 4.801.454 США, МКИ Ф61К 33/24. Окрашенные фармацевтические суспензии, содержащие соли висмута, красную краску и метод их приготовления/ Coveney L.D. — N 887671. Заявл. 17.07.86; Оpubл. 31.01.89.
418. Ранитидин-цитрат-висмута — противоязвенное средство нового поколения// Фармация. — 1996. — № 5. — С. 43—44.
419. Пат. 2248185 Великобритания, МКИ А61К 31/29/ Smith N. R., Heppenstall C. R., Douglas S. — N 9119284.9; Заявл. 10.09.91; Оpubл. 01.04.92.
420. Пат. 2.220.937 Великобритания, МКИ С07D 307/52/ Preparation of ranitidine salts and oral compositions containing them/ Clitherow J.W. — N 88-17098; Ann. 18.07.98; Pub. 24.01.90.
421. Пат. 93004828/04 Россия, МКИ С07 F 9/94. Соли, образованные ранитидином и комплексным соединением висмута с карбоновой кислотой, фармацевтический препарат/ Клитроу Д.У., Лимитед Глэксо Груп. — № 4614571/04; Заявл. 19.04.93; Оpubл. 20.04.97. Бюл. № 2.
422. Дембовский С. А., Четчикова Е. А. Стеклообразование/ Отв. редактор Тананавев И. В. — М.: Наука, 1990. — 278 с.
423. Lapp J. Alkali bismuth gallate glasses// Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1992. — Vol. 71, N 10. — P. 1543—1549.
424. Халилов Г.С., Варламов Н. В., Шаплыгин И. С. Образование стекол в многокомпонентных системах на основе оксида Bi// 7 Всес. совещ. по физ.-хим. анализ., Фрунзе. 4—6 окт. 1988: Тез. докл. — Фрунзе, 1988. — С. 108.
425. Wasylak I. New glasses of shifted absorption edge in infrared as material for optic and light fiber technique// Opt. Eng. — 1997. — Vol. 36, N 6. — P. 1652—1656.
426. Dumbaugh W., Lapp J. Heavy-metal oxide glasses// J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — Vol. 75, N 9. — P. 2315—2326.
427. Chowdari B., Rong Z. The influence of Bi₂O₃ on $y = \text{Li}_2\text{O}_4(1-y)[x\text{Bi}_2\text{O}_3(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3]$ glass system// Solid State Ionics. — 1996. — N 86—88 (Pt. 1). — P. 527—533.
428. Fu J. Lithium alkaline earth bismuthate glasses// Phys. Chem. Glasses. — 1996. — Vol. 37, N 3. — P. 84—86.
429. Hazra S., Ghosh A. Conductivity of unconventional bismuth cuprate glass// J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9, N 19. — P. 3981—3986.

430. **El-Adawy A.** Effect of annealing temperature on the elastic properties of bismuth phosphate glasses// *J. Mater. Sci. Lett.* — 1996. — Vol. 15, N 23. — P. 2061—2064.
431. **Ходаковская Р. Я., Донская Т. Д., Петросян С. А., Кудрявцев А. Б.** Свойства и структура висмутоборатных стекол// *Физ. и химия стекла.* — 1989. — Т. 15, № 1. — С. 131—134.
432. **Nakaguchi K., Toshiaki G.** Glass compositions for necks and cones of cathode ray tubes// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP N 09142873.* — 1997. — 5 p.
433. **Jamanaka T.** Lead-free glass composition for insulation// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09268026 A2 14 Oct.* — 1997. — 4 p.
434. **Montague L., Palavit G., Mairesse G. et al.** The structural role of Bi^{3+} in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses// *Phys. Chem Glasses.* — 1997. — Vol. 38, N 1. — P. 15—20.
435. **Abdel-Rahim M., Ibrahim M., Dongol M., Gaber A.** Differential scanning calorimetric study of $\text{Bi}_{10}\text{Se}_{80}\text{In}_{10}$ chalcogenide glass// *J. Mater. Sci.* — 1992. — Vol. 27, N 17. — P. 4685—4689.
436. **Koudelka L., Tichy L., Pisarcik M.** Structural study of Ge-Bi-S glasses by Raman spectroscopy// *J. Mater. Sci. Lett.* — 1992. — Vol. 11, N 15. — P. 1060—1062.
437. **Dhota D., Pakade S., Yawale S.** Transport properties of zinc-bismuth oxide glasses// *Indian J. Engn. Mater. Sci.* — 1997. — Vol. 4, N 1. — P. 28—32.
438. **Laczka M.** Gels of systems $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ and $\text{SiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ as precursors of the GRIN elements// 2nd Int. Conf. Eur. Soc. Glass Sci. and Technol., Venice, 21—24. June, 1993: Timetable and Abst. — Venezia, 1993. — P. 39.
439. **Alekseenko V., Volkova G., Popova I. et al.** Kinetic model of structure relaxation in oxide glasses// *Zh. Tekh. Fiz.* — 1996. — Vol. 66, N 1. — P. 49—58.
440. **Fadel M., Sedeek K., Abd El-Salam F.** Effect of light soaking on the electrical properties of the $\text{Ge}_{0,20}\text{Te}_{0,75}\text{Bi}_{0,05}$ glass system// *Thin Solid Films.* — 1996. — Vol. 283, N 1—2. — P. 239—242.
441. **Atkarskaya A.** Structural and phase transformations and characteristics of fine $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system films// *Steklo Keram.* — 1995. — N 11. — P. 9—12.
442. **Nakajima T.** Aluminum-based oxides, molding thereof and production of said oxides: Pat. 0474866 AI, МКИ 5 C 01 G 29/00; C 04 35/10, Asahi Kasei Kogyo K.K.; N 90904940. — 1992.
443. **Yoshikawa T., Ishikawa M., Suyama Y., Nishikawa F.** Manufacture of glass sphere powders for insulating films and glass thin-film substrates// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 08310836.* — A2 26. — Nov. 1996. — Heisei. — 8 p.
444. **Laczka M., Stoch L., Gorecki I.** Bismuth-containing glasses as material for optoelectronics// *J. Alloys and Compounds.* — 1992 — Vol. 186, N 2. — P. 279—291.
445. **Рабухин А. И., Белоусова Г. В.** Акустооптическая эффективность висмутсодержащих галлатных стекол// *Стекло и керамика.* — 1993. — № 5. — С. 13—15.
446. **Sugimoto N.** Ultrafast response of third-order optical nonlinearity in glasses containing Bi_2O_3 // *Opt. Lett.* — 1996. — Vol. 21, N 20. — P. 1637—1639.
447. **Bhatia K., Singh P., Kishore N., Malik S.** Electronic conduction in MeV energy ion-beam irradiated semiconducting glass $\text{Pb}_{20}\text{Ge}_{19}\text{Se}_{61}$ // *Phil. Mag. B.* — 1995. — Vol. 72, N 4. — P. 417—433.

448. **Hu Yi.** Crystallization of a Bi—Pb—Fe—Cd—O glass under magnetic annealing// *J. Mater. Sci.* — 1997. — Vol. 32, N 2. — P. 459—464.
449. **Thakur O., Kumar D., Parkash O., Pandey L.** Dielectric behavior of strontium titanate glass ceramics with bismuth oxide addition as nucleating agent// *Indian J. Phys., A.* — 1997. — Vol. 71A, N 2. — P. 161—172.
450. **Тонкая технологическая керамика/** Под ред. Х. Янагижа. Пер. с японского. — М.: Металлургия. — 1986. — 278 с.
451. **Shoji K., Uehara Y., Sakata K.** Grain-oriented ceramics in bismuth layer-structure compounds for capacitor material// *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.* — 1996. — Vol. 35, N 9B. — P. 5126—5128.
452. **Wang X., Wand H., Yao X.** Structure, phase transformation and dielectric properties of pirochlores ceramics containing bismuth// *J. Am. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 80, N 10. — P. 2745—2748.
453. **Thomazini D., Gelfuso M., Eiras S.** Preparation of ceramics with bismuth layer structures by hot forging// *Ceramica (Sao Paulo).* — 1996. — Vol. 42, N 227. — P. 573—576.
454. **Wong W., Roth R., Rawn C.** Preparation and structural investigation of $\text{Bi}_{16}(\text{Sr,Ca})_{14}\text{O}_{38}$ // *J. Am. Chem. Soc.* — 1997. — Vol. 80, N 2. — P. 324—328.
455. **Sawaguchi T., Kanou T., Zou K. et al.** New PTC materials based on Bi metal/ceramics composites// *Mater. Trans., JIM.* — 1997. — Vol. 38, N 4. — P. 353—358.
456. **Han J., Zeng Y., Lin Y.** Oxygen permeation through fluorite-type bismuth — yttrium — copper oxide membranes// *J. Membr. Sci.* — Vol. 132, N 2. — P. 235—243.
457. **Roux J., Bardotti L., Cabaud B. et al.** Structural properties of granular Bi-SiO_x films prepared by low energy cluster beam deposition// *J. Mater. Sci. Eng.* — 1997. — Vol. B49, N 2. — P. 110—116.
458. **Goswami R., Chattopadhyay K.** Depression of melting point of multidomained bismuth in aluminium based metallic glass nanocomposites// *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 69, N 7. — P. 910—912.
459. **Matsuura T., Kawai Ch., Yamakawa A.** Porous silikon nitride ceramics, fine filters made of the silicon nitride, and manufacture of the porous ceramics// *Eur. Pat. Appl.* — 1997. — EP 757024. — 26 p.
460. **Корсунский Л. Ф., Калинская Т. В., Степин С. Н.** Неорганические пигменты. — СПб.: Химия. — 1992. — 336 с.
461. **Bäumer W.** Bismuth salts as nacreous pigments// *Metal Finish.* — 1977. — Vol. 75, N 2. — P. 31—32,38.
462. **Bäumer W.** Bismuth salts as nacreous pigments// *Ibid.* — N 10. — P. 17—20.
463. **Войцеховская А. Л., Вольфензон П. П.** Химия для вас. Косметика сегодня. — М.: Химия, 1988. — 15 с.
464. **Liedek E., Kniffel H., Reisacher H. et al.** Bismutvanadat-pigmente// *Pat. Germany.* — 1993. — N 4200925.
465. **Schwochow F., Hill R.** Verfahren zur Herstellung von Bismutvanadat — Gelbpigmenten// *Pat. Germany.* — 1992. — N 4119668.
466. **Erkens L., Vos L.** Bismut vanadate pigment for effective lead-free coatings// *Pittura Vernici Eur. (Italian-Spanish).* — 1996. — Vol. 72, N 11. — P. 30—32, 34—36, 38.

467. **Nayak R., Suryanarayana A., Rao S.** A new bismuth yellow pigment// *J. Sci. Ind. Res. India*. — 1996. — Vol. 55, N 3. — P.171-173.
468. **Glebycheva A., Tyurnikova V., Denisova N. et al.** Dibutyl phthalate as additive in turpentine-based liquid gold preparation containing resin acid gold, bismuth chromium and rhodium salts// *Russ. RU 2070566*. — Cl 20. — 1996.
469. **Patel M.** Quick-drying nail polish comprising a lacquer component and a pigment component and a pigment component// *Pat. US*. — 1997. — N 5639447. — 6 p.
470. **Huang J., Sleight A.** Synthesis and structure of new bismuth containing oxychlorides — $\text{BiSr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ and $\text{BiCa}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$ // *J. Solid State Chem.* — 1992. — Vol. 96, N 1. — P. 154—161.
471. **Eberts R., Iuby R., Venturini M.** Bismuth oxichloride nacreous pigment having improved wather fastness and the production thereof // *Pat. US*. — 1992. — N 5149369.
472. **Nishimagi A., Yazawa M., Nitta K.** Coated pearl pigment, its production and use in resins, paints, and inks// *Eur. Pat.* — 1997. — N 757085.
473. **Sakoske G., Ryan J.** Partially cristallizing ceramic enamel compositions containing bismuth silicate for automotive glass// *Eur. Pat Appl. EP 782974 A1 9*. — 1997. — 7 p.
474. **Heider G.** Bismuth kei to lead-free glass// *Glass*. — 1992. — Vol. 69, N 7. — P. 273—275.
475. **Lapidus H.** Состав на водной основе для окраски волос, содержащий растворимый комплекс соли висмута и восстановитель// *Pat. US 4.306.873 МКИ Д ООР 3/04*. — N 953. 123, Заяв. 20.10.78; Оpubл. 22.12.81.
476. **Macchio R., Russ J., Slobody B., Tietgen M.** Мельчайший косметический порошок, содержащий полимеры, силиконовое соединение и лецитин// *Pat. 5.023.075 США, МКИ А 61 К 7/020, А 61 К 7/021, N 418678; Заяв. 10.01.89; Оpubл. 11.06.91*.
477. **Yoshino O., Suzuki F.** UV-shielding cosmetics containing bismuth oxide powders// *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08259425 A2 8 Oct*. — Heisei, 1996. — 8 p.
478. **Slikkerveer A., de Wolff F.** Toxicity of bismuth and its compounds// *Toxicol. Met.* — 1996. — N 2. — P. 439—454.
479. **Walker M.** Anticorrosion coatings based on a condensation polimer, and containing antimony or bismuth compaunds// *U.S. 5591381 A 7. Jan*. — 1997. — Cont of U.S. Ser. No.965, 106. — 8 p.
480. **Nikolic Z., Nikolic M., Krstanovic I. et al.** Kinetics and mechanism of mechanochemical activation of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ powder// *Sci. Sintering*. — 1996. — Vol. 28, N 2. — P. 109—115.
481. **Nakai K., Nishihara H., Aramaki K.** Inhibition of iron corrosion in sulfuric acid at elevated temperatures by bismuth(III) compounds// *Corrosion*. — 1997. — Vol. 53, N 9. — P. 679—687.
482. **Gromov B.** Maintaining the corrosion resistance of steel surface in a circulation system with molten lead-containing coolant// *PCT Int. Appl.* — 1997. — WO 9735047. — 9 p.
483. **Kodama H.** Bismuth lead compound for inorganic anion exchanger// *Eur. Pat.* — 1996. — N 748770. — 21 p.
484. **Murakami Y., Ymaguchi F., Ishiyama O., Imai H.** Sinthesis of cesium bismuth molybdate hydrate as a new inorganic ion exchanger// *Chem. Lett.* — 1992. — N 11. — P. 2153—2156.
485. **Bhargava A.** Ion exchange properties of bismuth antimonate// *Indian J. Chem. Sect. A*. — 1997. — Vol. 36A, N 7. — P. 624—625.

486. **Яомото Н., Като Х.** Соединение висмута и неорганический ионит, содержащий его как эффективный компонент// Кокай Токке Кохо. — 1988. — Сер 3(1), N 13. — С. 89—98.
487. **Kodama H.** Solidification of radioactive iodine gas// Techn. Jap. — 1992. — Vol. 25, N 1. — P. 80.
488. **Kodama H.** Solidification of iodide ion by reaction with Bi_2O_3 // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1992. — V. 65, N 11. — P. 3011—3014.
489. **Мелихов И. В., Чалиян К. Н., Комаревский В. Н. и др.** Титанаты натрия как коллекторы для радионуклидов висмута в морской воде// Радиохимия. — 1989. — Т. 31, N 1. — С. 132—135.
490. **Andreev S., Mikhailov E.** Fractal systems and studies of atmospheric aerosols// Izv. Akad. Nauk. Fiz. Atmos. Okeana. — 1996. — Vol. 32, N 6. — P. 808—817.
491. **Mc Loughlin J., Podwirny P., Morley J.** Colloidal particles for solid flame retardant and smoke suppresant compounds// PCT Int. Appl. — 1996. — WO 9640372 A1. — 22 p.
492. **Sattler E. R.** Lost-core molding offers a route to hollow parts with complex geometries// Mod. Plast. Int. — 1993. — Vol. 23, N 1. — P. 31—32.
493. **Nagakazu H., Hamanaka T., Nakai K.** Rubber compositions containing metal-coated vulcanizing agents// Jpn. Kokai Tokkyo Yoho JP 09291175 A2. — 1997. — 4 p.
494. **Yoon S., Soh J., Lee H., Lee B.** Thermodynamics aided alloy design and evaluation of Pb-free solder, Sn—Bi—In—Zn system// Acta Mater. — 1997. — Vol. 45. — N 3. — P. 951—960.
495. **Devaux X., Brochin F., Dauscher A. et al.** Production of ultrafine powders of Bi—Sb solid solution// Nanostruct. Mater. — 1997. — Vol. 8, N 2. — P. 137—147.
496. **Томилин Н. А., Клименко А. Н., Сепреев В. С.** Термоаналитическое исследование PbBi при повышенных температурах// Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1988. — Т. 24, № 11. — С. 1817—1820.
497. **Lassmann S., Reif W.** Substitution of lead by bismuth in a cast semi-red brass// Metall (Heidelberg). — 1997. — Vol. 51, N 4. — P. 186—189.
498. **Швангирадзе Р. Р., Бигвава А. Д., Коробов В. К. и др.** Структура и свойства сплавов $\text{Bi}_{0,24}\text{Sb}_{1,76}\text{Te}_3$ при отклонении от стехиометрии// Изв. АН. СССР. Неорган. матер. — 1988. — Т. 24, № 11. — С. 1799—1801.
499. **Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Семенова Д. Г., Лазарев В. Б.** Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. — М.: Наука, 1989. — 233 с.
500. **Leong W.** Osmium-heavier group 14 or 15 clusters// Bull. Singapore Natl. Inst. Chem. — 1996. — N 24. — P. 51—60.
501. **Nakatsuka T., Soga T., Shimokawa H., Ishida T.** Lead-free solder for connecting LSI to glass-epoxy substrate// Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09271981 A2 21 Oct. — 1997. — 13 p.
502. **Habu K.** Development of lead-free solder alloys of the Sn—Zn—Bi—In—Ag system// Proc. Sony Res. Forum. — 1991. — Vol. 6. — P. 549—551.
503. **Ignatious F., Sein A., Delaviz Y. et al.** Organobismuth polymers as X-ray contrast materials: Synthesis, characterization and properties// Металлоорган. химия. — 1993. — Т. 6, № 3. — С. 375—376.
504. **Goshiki K.** Tube provided with a white bismuth salt containing bismuth compound mixture as X-ray opaque agent// Пат. 5085863, МКИ 5 A 61 M 25/00; 5/178; Junkosha Co., Ltd. — 1992. — N 510073.

505. **Цурумару С., Фудзиро Н., Ямадзаки Т.** Огнестойкий звукоизолирующий материал// А.с. 63-3048 JP, МКИ 4 С 08 L 23/08; С 08 К 13/02; Тацута дэнси к.к. Ниппон коге к.к.; № 61-147878; Заявл. 23.06.86; Оpubл. 08.01.88.
506. **Sundaram K. B., Grogan A. L., Seshar S. S.** Auger electron spectroscopy and secondary-ion mass spectroscopy study of interdiffusion in gold-bismuth oxide and aluminium-bismuth oxide thin films// J. Mater. Sci. Mater. Electron. — 1992. — Vol. 3, N 4. — P. 257—262.
507. **Martin M., Yang P.** Optical device of low visible light transmission and reflection use for solar control films// Ann. Tech. Conf. Proc. — Soc. Vac. Coaters, 40 th. — 1997. — P. 382—385.
508. **Nair M., Alvarez-Garcia G., Estrada G., Nair P.** Chemically deposited Bi_2S_3 — Cu_xS solar control coatings// J. Electrochem. Soc. — 1993. — Vol. 190, N 1. — P. 212—215.
509. **Попов А. Н., Тютинина К. М., Кудрявцев В. Н.** Электроосаждение блестящих покрытий сплавами олово—висмут и олово—свинец// Электрохимия. — 1992. — Т. 28, № 8. — С. 1159—1164.
510. **Christenese T.** Bismuth film coalescence determined by ellipsometry// Thin Solid Films. — 1997. — Vol. 292, N 1—2. — P. 26—30.
511. **Butenko A., Sandomirsky V., Schlesinger Y. et al.** Characterization of the electrical properties of semimetallic Bi films by electrical field effect// J. Appl. Phys. — 1997. — Vol. 82, N 3. — P. 1266—1273.
512. **Murao S., Sie S., Suter G.** Proton microprobe study of tinpolymetallic deposits// Proc. Aust. Cont. Nucl. Tech. Akal. — 1995. — N 9. — P. 8—10.
513. **Muttova I., Pshestanchik V., Kostryukov V.** Nonlinear effect of joint action of activators on thermal oxidation of gallium arsenide// Dokl. Akad. Nauk. — 1996. — Vol. 349, N 5. — P. 641—643.
514. **Koval I., Melnik P., Nakhodkin M. et al.** Si(001) surface passivation caused by Bi adsorption// NATO ASI. — 1996. — Ser. E. — N 328. — P. 105—108.
515. **Takanashi F., Watanabe H.** Production of color cathode ray tube// Jpn. Kokai Tokkyo Koho. — 1997. — JP N 09245632. — 7 pp.
516. **Kaneko T., Kawamura T.** Method for dry etching// Eur. Pat. Appl., EP 746014 A2 4 Dec. — 1996. — 5 p.
517. **Yokoyama A., Nakajima H.** Aluminium-base oxides, molding thereof and production of said oxides: Пат. 628959, МКИ 5 С 01 G 029/00; С 01 G 045/02; Asahi Kasei Kogyo k.k.; № 52754/90. Заявл. 27.03.90.; Оpubл. 24.09.92.
518. **Fujiwara I.** Recording regeneration devices having, a head with needle electrodes for ultra-high density recording// Jpn. Kokai Koho IP 09097457 A2. — 1997. — 12 p.
519. **Jordan M.** Analysis on the substitution of lead in solder// Metalloberflaeche. — 1996. — Vol. 50, N 11. — P. 891—894.
520. **Kelman V., Klimovskii I., Shpenik Yu.** Investigation of bismuth vapour lasers// NATO ASI. — 1996. — Ser. 1,5 (Pulsed Metal Vapour Lasers). — P. 79—84.
521. **Nair M., Nair P., Garcia V.** Chemically deposited thin films of sulfides and selenides of antimony and bismuth as solar energy materials// Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. — 1997. — Vol. 3138. — P. 186—196.

- 522. **McCormack M., Chen H., Kammlott G., Jin S.** Significantly improved mechanical properties of Bi-Sn solder alloys by Ag-doping// J. Electron. Mater. — 1997. — Vol. 26, N 8. — P. 954—958.
- 523. **Matsumura Y.** Electric resistor for low-temperature-fired circuit board// Jpn. Kokai Tokkyo Koho. — 1997. JP N 09097703. — 4 p.
- 524. **Yamamoto N., Kato H., Fukaya H.** Inorganic deodorants and deodorizing fibers// Jpn. Kokai Tokkyo Koho. — 1996. — JP N 08325830. — 8 p.
- 525. **Smith A., Park J., Emmerson H.** Machine dishwashing compositions// PCT Int. Appl. WO 9725405 A1 17 Jul. — 1997. — 60 p.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В химии соединений висмута и материалов на их основе определились приоритетные направления исследований. Главным стимулом развития последних явились потребности практики. Применение висмута непрерывно нарастает в медицине, металлургии, химической, электротехнической промышленности и других областях, что обусловлено своеобразием его химических свойств. Висмут относится к редким металлам, и число его освоенных месторождений в мире увеличивается. Переработка висмутовых руд в основном ведется пирометаллургическими методами, но в последнее время интенсивно развиваются гидрометаллургические методы как более эффективные при извлечении висмута из бедных полиметаллических концентратов с получением соединений высокой чистоты.

Изучение химии водных растворов висмута, и прежде всего гидролиза ионов висмута и их комплексообразования, вызвано необходимостью рационального вскрытия висмутовых руд. Среди достижений последнего времени здесь следует отметить установление существования висмута в растворе в виде полиядерных гидроксокомплексов, а также образования прочных комплексов с различными лигандами. В числе еще нерешенных проблем в этой области — установление состояния висмута в растворах с высокой концентрацией, из которых обычно ведут синтез его соединений.

Процессы извлечения висмута из растворов гидролизом, экстракцией и ионным обменом — важнейший этап гидрометаллургической переработки висмутовых концентратов с получением соединений. Серьезным достижением химии этих процессов следует признать высокую степень очистки висмута от примесных металлов, содержание которых удалось довести до 10^{-4} — 10^{-5} мас. %, в процессах извлечения гидролизом. Другим важным результатом является устранение различными методами выделения в атмосферу оксидов азота на стадии получения растворов нитратов висмута, а также получения растворов солей висмута из металла. Развитие химии экстракционных и сорбционных процессов позволило разработать новые эффективные способы извлечения, концентрирования и очистки висмута из сложных по составу растворов. В настоящее время остро ощущается потребность в создании комбинированных способов с участием процессов гидролиза, экстракции и ионного обмена.

В химии соединений висмута установлена высокая лабильность свойств этого элемента, следствием чего является образование широкого спектра родственных соединений, например, основных нитратов, число которых приближается к двадцати.

Установлены сложные структуры ряда полиядерных форм соединений висмута. Разработаны способы получения различных соединений висмута высокой чистоты. Предложены способы синтеза сложных оксидных и других соединений висмута с использованием твердофазных процессов, механической активации и гидролиза. Установлен ступенчатый характер реакций термического разложения и гидролиза ряда основных нитратов, карбонатов, хроматов и др. соединений висмута, что расширяет возможности их использования в химическом материаловедении. Многообразие форм висмутовых соединений требует более тщательного изучения особенностей его электронного строения и образуемых им химических связей, а также надежного установления состава синтезируемых соединений с использованием современных физико-химических методов исследования. Также нуждаются в дальнейшем изучении пути получения соединений висмута с высокой реакционной способностью в процессах синтеза новых материалов. В целом химия отдельных классов соединений висмута, таких как галогениды и особенно интенсивно изучаемые в последнее время сложные оксиды, настолько широко исследована, что не могла быть достаточно полно освещена в этой монографии и заслуживает отдельных изданий.

Химия висмутовых материалов в минувшие 10—15 лет успешно развивается по целому ряду направлений. Особый интерес проявлен к созданию высокотемпературных сверхпроводящих материалов, хотя в последнее время темпы исследований снизились. До сих пор не преодолены недостатки традиционных методов синтеза Bi-ВТСП , такие как низкая скорость, неполное завершение твердофазной реакции, сложность направленного формирования реальной структуры материала, определяющей его структурно-чувствительные свойства. В то же время нарастает интерес к созданию материалов с полезными электрическими, магнитными, оптическими свойствами — твердоэлектролитных, сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и др. При этом повышенное внимание уделяется созданию тонкопленочных структур. Продолжается поиск активных и селективных висмутовых катализаторов реакций окисления углеводородов как существенной части промышленного гетерогенного катализа. Значительные успехи достигнуты в разработке эффективных лекарственных висмутосодержащих препаратов. Другие направления висмутового материаловедения развиваются менее интенсивно, но ситуация обещает измениться в ближайшей перспективе, особенно в части создания стекол различного назначения, сцинтилляторов, косметических средств, пигментов и др.

В процессах создания висмутовых материалов наиболее распространенным керамическим методом (формование, спекание и др.) во многом решающими являются характеристики и свойства дисперсных порошков. В связи с этим при твердофазных способах синтеза потребуются более детальные исследования распределения частиц по размерам, их формы, периода кристаллической решетки, области когерентного рассеяния X -лучей, микродеформации, микротвердости, содержания примесей, взаимной укладки частиц, объема пор, текучести, уплотняемости и многих других

свойств. Необходимы исследования явлений структурной наследственности, морфологической преемственности и самодиспергирования продуктов реакции, изменения объема на микроструктурном уровне, образования промежуточных метастабильных структур с заторможенной релаксацией и их превращений. Особый интерес представляет кинетика топохимических реакций получения порошков висмутовых соединений, обусловленная соотношением скоростей образования и роста ядер твердого продукта. Развитие структурной инженерии висмутовых материалов связано с объединением структурных исследований и кинетического подхода. И если исследование реакционной способности соединений висмута в твердофазных процессах синтеза висмутовых материалов составляет физико-химическую основу висмутового материаловедения, то развитие его прикладных аспектов может быть связано с применением механохимии, криохимической технологии, золь—гель-, СВС-процессов, создания тонкопленочных структур и других современных технологий твердофазных материалов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ВИСМУТ В ПРИРОДЕ И ТЕХНОЛОГИИ	5
1.1. Физические и химические свойства висмута.	—
1.2. Области применения висмута и его соединений.	9
1.3. Сырьевые источники висмута	14
1.4. Извлечение висмута.	19
Литература.	21
ГЛАВА 2. ХИМИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВИСМУТА	23
2.1. Гидролиз ионов висмута.	—
2.2. Комплексообразование висмута в растворах.	31
Литература.	37
ГЛАВА 3. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ВИСМУТА	41
3.1. Получение растворов солей висмута	—
3.2. Гидролитическое извлечение висмута	55
3.3. Экстракционное извлечение висмута	64
3.3.1. Извлечение висмута катионообменными экстрагентами.	65
3.3.2. Извлечение висмута экстрагентами нейтрального характера.	72
3.3.3. Извлечение висмута анионообменными экстрагентами	77
3.3.4. Экстракционное извлечение висмута с получением соединений	80
3.4. Ионообменное извлечение висмута	85
Литература	90
ГЛАВА 4. ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА	100
4.1. Оксиды висмута	101

4.2. Нитраты висмута	122
4.3. Сульфаты висмута	137
4.4. Перхлораты висмута	143
4.5. Фосфаты висмута	146
4.6. Хроматы висмута	151
4.7. Карбонаты висмута	160
4.8. Галогениды висмута	169
4.9. Висмуторганические соединения	181
4.9.1. Карбоксилаты висмута	–
4.10. Сложные висмутсодержащие оксиды	213
Литература	219
ГЛАВА 5. ХИМИЯ ВИСМУТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	236
5.1. Высокотемпературные сверхпроводники	–
5.2. Электрические, магнитные и оптические материалы	243
5.3. Сегнето-, пьезо- и пирозлектрические материалы	259
5.4. Твердые электролиты	272
5.5. Катализаторы	280
5.6. Светочувствительные материалы	287
5.7. Люминофоры	293
5.8. Фармацевтические препараты	299
5.9. Стекла и керамика	307
5.10. Пигменты	316
5.11. Другие применения	318
Литература	323
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	355

Тематический план
выпуска изданий СО РАН
на 1998 г., № 94

Научное издание

Юрий Михайлович Юхин
Юрий Иванович Михайлов

ХИМИЯ ВИСМУТОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

Редактор *Н. А. Лившиц*
Художественный редактор *М. Г. Рудакова*
Технический редактор *Н. В. Бутакова*
Корректор *И. А. Абрамова*

Оригинал-макет изготовлен на настольной издательской системе
Word для Windows

Лицензия ЛР 020909 от 01.09.99.
Подписано в печать с оригинал-макета 06.03.2001. Формат 70 × 100/16.
Уч.-изд. л. 27. Усл. печ. л. 29. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Тираж 250 экз. Заказ № 164

Издательство СО РАН
630090, Новосибирск, 90, Морской просп., 2