УДК: 54-386:[546.87]

Е. Г. Гумбрис

АКТУАЛЬНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

Развитие современной техники и технологии ставит задачу наиболее полно и практично использовать имеющиеся ресурсы, поэтому исследование такого металла как висмут является актуальным и востребованным. Получение на его основе полифункциональных материалов является интересной и актуальной задачей перед химиками. Рассмотрим, почему висмут привлекает внимание химиков-исследователей.

Среди элементов периодической системы висмут – последний практически не радиоактивный элемент, он же открывает шеренгу тяжелых элементов – естественных альфа-излучателей. Действительно, тот висмут, который мы знаем по химическим соединениям, минералам и сплавам, принято (и не без оснований) считать стабильным, а между тем, экспериментами установлено, что стабильность висмута – кажущаяся. В действительности же ядра его атомов иногда «гибнут», правда, очень нечасто: период полураспада основного природного изотопа висмута ^{209}Bi – более $2{\cdot}10^{18}$ лет. Это примерно в полмиллиарда раз больше возраста нашей планеты...[1]

Кроме висмута-209, известны еще 19 изотопов элемента №83. Все они радиоактивны и короткоживущие: периоды полураспада не превышают нескольких суток. Тринадцать изотопов висмута с массовыми числами от 197 до 208 и самый тяжелый ^{215}Bi получены искусственным путем, остальные – ^{210}Bi, ^{211}Bi, ^{212}Bi, ^{213}Bi и ^{214}Bi – образуются в природе в результате радиоактивного распада ядер урана, тория, актиния и нептуния.

Таким образом, несмотря на то, что на практике мы встречаем лишь «практически» стабильный висмут-209, не следует забывать о важной роли элемента № 83 во всех областях знания, так или иначе связанных с радиоактивностью. Практическую значимость приобрел стабильный (или правильнее – псевдостабильный) висмут [1].

Очень долго висмут «не давался в руки». Впрочем, в руках-то его, несомненно, держали еще в древности, и неоднократно. Только тогда не понимали, что красивые белые самородки с чуть красноватым оттенком – это по сути дела элементарный висмут. Долгое время этот металл считался разновидностью сурьмы, свинца или олова. Первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке встречаются в трудах крупнейшего металлурга и минералога средневековья Георгия Агриколы, датированных 1529 г. Представление же о висмуте как о самостоятельном химическом элементе сложилось только в XVIII в. Происхождение названия этого элемента трактуют по-разному. Одни исследователи склонны считать его производным от древнегерманского слова «Wismuth» (белый металл), другие – от немецких слов «Wiese» (луг) и «muten» (разрабатывать рудник), поскольку в Саксонии, висмут издревле добывали на лугах округа Шнееберг. Есть еще одна версия, согласно которой название элемента произошло от арабского «би исмид», что означает «обладатель свойств сурьмы». Висмут действительно на нее очень похож [2].

Какая из этих точек зрения наиболее близка к истине, сказать трудно... Нынешний символ элемента № 83, Bi, впервые введен в химическую номенклатуру в 1819 г. шведским химиком Берцелиусом.

В отличие от сурьмы, металлические свойства висмута преобладают над неметаллическими. Висмут одновременно хрупок и довольно мягок, тяжел (плотность 9,8 г/см^3), легкоплавок (температура плавления 271 °С). Ему свойствен сильный металлический блеск и белый розоватого оттенка цвет. Среди прочих металлов висмут выделяют малая теплопроводность (хуже него тепло проводит только ртуть) и, если можно так выразиться, предельная диамагнитность. Если между полюсами обычного магнита поместить стержень из висмута, то он, отталкиваясь от обоих полюсов, расположится как раз посередине. Для кристаллов висмута характерно сложное двойниковое строение, которое можно увидеть только под микроскопом. У висмута есть еще одно редкое свойство: затвердевая, он значительно расширяется в объеме (на 3,32 % при 271 °С). Этим свойством пользуются, когда нужно получить очень точные и сложные по форме литые изделия. Предполагают, что способность уплотняться при плавлении объясняется изменением типа связи между атомами. Для твердого висмута характерны связи ковалентно-металлические, при плавлении же ковалентные связи разрушаются, и атомы остаются связанными лишь металлическими связями. Гетерогенный (разнородный) характер связей в твердом висмуте препятствует плотнейшей упаковке атомов в кристаллической решетке. Некоторые свойства висмута приведены в таблице.

Традиционные потребители висмута – металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленность. В последние десятилетия к ним прибавились ядерная техника и электроника.

Чтобы спаять стекло с металлом, используют легкоплавкие сплавы на висмутовой основе. Подобные же сплавы (с кадмием, оловом, свинцом) применяют в автоматических огнетушителях. Как

Физико-химические свойства висмута

Внешний вид	Твёрдый хрупкий металл стального цвета с розоватым отливом
Атомная масса	(молярная масса) 208.98037 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	170 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	702.9(7.29) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^3$
Ковалентный радиус	146 пм
Радиус иона	(+5e) 74 (+3e) 96 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	2.02
Электродный потенциал	Bi←Bi^{3+} 0.23 В
Степени окисления	5, 3
Удельная теплоёмкость	0.124 Дж/(К·моль)
Теплопроводность	7.9 Вт/(м·К)
Температура плавления	544.5 К
Теплота плавления	11.00 кДж/моль
Температура кипения	1883 К
Теплота испарения	172.0 кДж/моль
Структура решётки	ромбоэдрическая
Период решётки	4.750 Å
Молярный объём	21.3 см³/моль

только температура окружающей среды достигает 70°С, плавится пробка из висмутового сплава (49,41 % Bi, 27,67 % Pb, 12,88 % Sn и 10,02 % Cd), и огнетушитель срабатывает автоматически [3].

Легкоплавкость висмута стала одной из причин прихода его в ядерную энергетику. Но были и другие. Только бериллию (из всех металлов) уступает висмут по способности рассеивать тепловые нейтроны, почти не поглощая их при этом. Висмут используют в качестве теплоносителя и охлаждающего агента в ядерных реакторах. Иногда в «горячей зоне» реактора помещают уран, растворенный в жидком висмуте. С помощью висмута получают изотоп полоний-210, служащий источником энергии на космических кораблях. Применение висмута в металлургии тоже довольно широко. Кроме упоминавшихся уже легкоплавких сплавов и припоев, висмут (примерно 0,01 %) используют в сплавах на основе алюминия и железа. Эта добавка улучшает пластические свойства металла, упрощает его обработку.

Некоторые висмутовые сплавы обладают уникальными магнитными свойствами. Сильные постоянные магниты делают из сплава, состав которого определяется формулой MnBi. А сплав состава 88 % Bi и 12 % Sb в магнитном поле обнаруживает аномальный эффект магнитосопротивления; из этого сплава изготовляют быстродействующие усилители и выключатели. Многие сплавы висмута при низкой температуре приобретают свойство сверхпроводимости.

Широкому применению висмута в металлургии и электронике способствовало и то обстоятельство, что висмут – наименее токсичный из всех тяжелых металлов. Из соединений висмута шире всего используют его трехокись Bi_2O_3. В частности, ее применяют в фармацевтической промышленности для изготовления многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний, а также антисептических и заживляющих средств.

В производстве полимеров трехокись висмута служит катализатором; ее применяют, в частности, при получении акриловых полимеров, Bi_2O_3 употребляют также в производстве эмалей, фарфора и стекла – главным образом в качестве флюса, понижающего температуру плавления смеси неорганических веществ, из которой образуются эмаль, фарфор или стекло.

Среди соединений висмута с галогенами наибольший интерес представляет треххлористый висмут. Это – белое кристаллическое вещество, которое можно получить разнообразными способами, в частности обработкой металлического висмута царской водкой. $BiCl_3$ имеет необычное свойство: на свету он интенсивно темнеет, но, если его поместить после этого в темноту, он снова обесцвечивается. Треххлористый висмут используют для получения водостойких висмутовых смол и невысыхающих масел.

Выше сказанное показывает нам актуальность применения висмута в различных областях. Учитывая уникальные свойства висмута можно предположить о проявлении некоторых из них в координационных соединениях с участием висмута. Биметаллические разнолигандные комплексы висмута могут послужить основой для получения полифункциональных материалов.

На кафедре ХиТНВ ГУ КузГТУ автором был получен комплекс $[Bi(ДМСО)_8][Fe(NCS)_6]$. Комплексное соединение представляет собой кристаллическое вещество красно-коричневого цвета, устойчивое на воздухе, но разлагающееся при длительном контакте с водой. Основные частоты полос поглощения в ИК спектре (ν(CN) = 2066.9;

ν(SO) = 937.5; ν(CS) = 756.3; ν(CS) = 706.3; δ(NCS) = 475.6 $см^{-1}$) свидетельствуют о том, что комплекс является изотиацианатным, а связь молекул ДМСО с комплексообразователем осуществляется через атомы кислорода [4]. При изучении термического поведения комплекса обнаружен необратимый термохромный эффект в интервале температур 55-70 °С. В Кембриджской базе структурных данных [5] отсутствуют данные по биметаллическим разнолигандным комплексам висмута. Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что кристаллы вещества триклинные, пр. гр. P-1, a = 11.2368(4), b = 11.4063(4), c = 21.0711(9) Å, α = 92.9520(10)º, β = 99.9430(10)º, γ = 111.9290(10)º, V = 2447.69(16) $Å^3$, Z = 2, $d_{выч.}$= 1.680 г/$см^3$. Координационный полиэдр висмута представляет собой искаженную квадратную антипризму с переломленными квадратными гранями.

Полученные результаты вносят определенный вклад в решение вопросов, связанных с получением и использованием биметаллических разнолигандных комплексов висмута и расширяют теоретические представления, необходимые для научного поиска в области исследования висмута.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. www.wikipedia.org
2. *Кочешков К. А., Землянский Н. Н.* Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. – М. : Наука, 1976. – 483 с.
3. *Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И.* Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2001. – 360 с.
4. *Кукушкин Ю. Н.* Химия координационных соединений. – М. : Высш. шк.,1985. – 455 с.
5. Cambridge Structural Database. Release 2008 (V 5.29), Cambridge.

Автор статьи:
Гумбрис
Евгений Геннадьевич
- старший преп. каф.технологии переработки пластических масс КузГТУ
e-mail: geg.htnv@kuzstu.ru

УДК 678.675:338.512 (571.17)

А. Ю. Замостьянов

ОДИН ИЗ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ИЗДЕРЖЕК В ПОЛУЧЕНИИ ГИДРОКСИЛАМИНСУЛЬФАТА НА ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА КОАО “АЗОТ”

Гидроксиламинсульфат (ГАС) используется в производстве капролактама на стадии перевода циклогексанона в оксим. КОАО “Азот”, выпускающее капролактам, имеет собственный цех по выработке этого вещества.

Проектная мощность цеха 40000 тонн в пересчёте на 100 % гидроксиламин (ГИАМ). Достигнутая мощность 34600 тонн (4,5 тонн/час) в пересчёте на 100 % гидроксиламин (ГИАМ) [1].

Синтез ГАС основан на каталитическом восстановлении оксида азота (II) водородом в разбавленной серной кислоте. Процесс осуществляется при температуре 35-45 °С, давлении 0,45-0,60 кгс/$см^2$ и соотношении водород : оксид азота (1,7-1,8) : 1. В качестве катализатора используют платину, химически нанесенную на мелкодисперсный графит (платина на “электрографите”). Процесс проводят в каскаде реакторов смешения (6 реакторов в каскаде).

Таблица 1.Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т гидроксиламинсульфата

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Нормы расхода (кг/т, $нм^3$/час)	
	По проекту	Достигнутые на момент составления регламента
Водяной пар P = 1,3 МПа	2,46 Гкал	1,2025 Гкал
Электроэнергия	1,08 МВт / час	1,211 МВт / час 1 каскад синтеза ГАС
		0,866 МВт / час 2 каскада синтеза ГАС
		0,742 МВт / час 3 каскада синтеза ГАС
Водород технический	1550 $нм^3$	16852 $нм^3$