

# Электрохимические процессы на межфазных границах $\text{Bi}^0 - \text{Bi}^{3+}$ в хлоридных расплавах

В. Ф. Козин, Н. И. Буряк, А. В. Близнюк

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
пр. Акад. Палладина, 32/34, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: [omelchuk@ionc.kiev.ua](mailto:omelchuk@ionc.kiev.ua)*

Для создания рациональных технологических схем получения висмута высокой чистоты и совершенствования электрохимического метода рафинирования необходимы сведения о физико-химических свойствах соединений висмута низшей степени окисления и механизмах процессов, протекающих на межфазных границах  $\text{Bi}^0 - \text{Bi}^{3+}$  в солевых расплавах. С этой целью спектrophотометрическим методом были изучены кинетика и механизм образования соединений висмута низших степеней окисления в системе  $\text{Bi}^0 - \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ . Установлено, что при контакте металлического висмута с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  в расплаве образуются интермедиаты  $\text{Bi}^+$  и кластеры  $[\text{Bi}_5]^{3+}$ , характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос поглощения в области 18000 и 14000  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Для оценки кинетических параметров образования  $\text{Bi}^+$  и  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  использована зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов  $\text{Bi}^{3+}$  с металлическим висмутом. Константы скорости образования интермедиатов  $\text{Bi}^+$  и кластеров  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  оцениваются величинами  $3,33 \cdot 10^{-3}$  и  $2,31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  соответственно. Предложен механизм анодного растворения висмута в расплавах. Определены катодный и анодный выходы висмута по току.

*Ключевые слова:* висмут, интермедиаты, кластеры, кинетика, степень окисления, выход по току, спектrophотометрия, межфазная граница.

УДК 546.87:543.42

## ВВЕДЕНИЕ

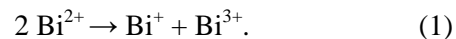
Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств висмут и его соединения получили широкое применение в различных областях науки и техники [1, 2]. Традиционные потребители висмута – металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленность. В последние десятилетия к ним прибавились ядерная техника и электроника [3, 4]. Интерметаллические соединения висмута используют для изготовления материалов светозлучающих и фотоприемных устройств, высокотемпературных сверхпроводников, термоэлектрических модулей [5], мощных высококачественных диодов  $\text{Bi}/\text{GaAs}$  [6–8].

Для регистрации рентгеновского излучения в ядерной физике и физике высоких энергий, компьютерной медицинской томографии, низкофоновой спектrophотометрии используют монокристаллы  $\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Разработано новое поколение записывающих оптических дисков, при изготовлении которых применяют висмут [6].

Широкое использование и устойчивый рост потребления висмута в новых технологических процессах требуют увеличения его производства и улучшения качества. Применение галогенидных расплавов в процессах рафинирования висмута и разделения его сплавов находит все большее распространение [2]. Для определения факторов, влияющих на получение и рафиниро-

вание висмута в расплавленных электролитах на межфазной границе  $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$ , необходимы сведения о составе соединений, образующихся в приэлектродном слое.

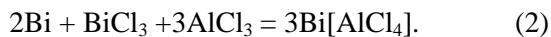
В литературе имеется много сведений по изучению образования соединений висмута различных степеней окисления [9]. Методом низкотемпературного радиолитического с использованием оптической регистрации, ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) – спектроскопии, импульсного радиолитического обнаружены образования  $\text{Bi}(\text{II})$  и  $\text{Bi}(\text{IV})$  в концентрированных солянокислых растворах хлорида висмута. Исследование спектров КР (комбинационного рассеяния) комплексов висмута позволило установить состав  $\text{BiCl}_4^-$  и симметрию расположения  $\text{D}_{4h}$  лигандов, входящих в ближнюю сферу окружения центрального иона  $\text{Bi}^{3+}$ . Определены частоты нормальных колебаний  $\gamma_1(\text{A}_{1g}) = 272$ ,  $\gamma_2(\text{B}_{1g}) = 104$ ,  $\gamma_4(\text{B}_{2g}) = 222 \text{ cm}^{-1}$ , активных в спектрах КР [10, 11]. Методом импульсного радиолитического изучен процесс восстановления  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{2+}$ , рассчитаны константы скорости реакции  $\text{Bi}^{3+}$  с атомом водорода и реакций образования и распада  $\text{BiCl}_2$  по реакции диспропорционирования [12]:



Многими исследователями [13, 14] изучено равновесие в расплаве систем  $\text{Bi}^0 - \text{BiX}_3$  ( $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) и получена зависимость растворения

висмута от природы аниона и температуры. Растворимость  $\text{Bi}$  в  $\text{BiCl}_3$  с увеличением температуры уменьшается с 45 мол.% при  $320^\circ\text{C}$  до 28 мол.% при  $550^\circ\text{C}$ , а затем растет, достигая 51%  $\text{Bi}$  при  $780^\circ\text{C}$  [15]. Эвтектика  $\text{Bi}^\circ - \text{BiCl}$  отвечает  $202^\circ\text{C}$  и 70%  $\text{Bi}$ ;  $\text{BiCl}_3$  образует эвтектику с  $\text{BiCl}$  при  $267^\circ\text{C}$  и 99%  $\text{BiCl}_3$ . Исследованы бинарные системы  $\text{Bi}^\circ - \text{BiBr}_3$  и  $\text{Bi}^\circ - \text{BiI}_3$  [16]. В системе  $\text{Bi}^\circ - \text{BiBr}_3$  температура растворения двух жидких фаз  $538^\circ\text{C}$  и отвечает 62 мол.%  $\text{Bi}^\circ$ . На участке системы, богатым  $\text{BiBr}_3$ , область расслоения при повышении температуры расширяется от 45 мол.%  $\text{Bi}$  при  $430^\circ\text{C}$  до 57 мол.%  $\text{Bi}$  при  $294^\circ\text{C}$ . На участке, богатым  $\text{Bi}$ , область расслоения с повышением температуры сужается. В системе  $\text{Bi}^\circ - \text{BiI}_3$  критическая температура растворения жидких фаз  $458^\circ\text{C}$  78 мол.%  $\text{Bi}$ . Расширения области расслоения с повышением температуры не наблюдается.

Трудность синтеза соединений висмута низших степеней окисления обусловлена тем, что галогенидные ионы, обладающие свойствами оснований, стабилизируют ионы трехвалентного висмута, имеющего в большей мере кислотные свойства. В присутствии сильной кислоты  $\text{AlCl}_3$  удается получить устойчивые соединения  $\text{Bi}^+$ . Растворимость висмута в  $\text{BiCl}_3$  при  $260^\circ\text{C}$  составляет 46%. В присутствии  $\text{AlCl}_3$  при  $260^\circ\text{C}$  количественно протекает реакция:



Образующееся соединение  $\text{Bi}[\text{AlCl}_4]$  имеет температуру плавления  $253^\circ\text{C}$  и каштановый цвет в монолитном куске либо красно-коричневый в порошке. На воздухе соединение темнеет. В воде, ацетонитриле и спирте диспропорционирует на металл и тригалогенид висмута [11]. Соединения  $\text{Bi}[\text{AlCl}_4]$  диамагнитны, их рентгенограммы отличаются от рентгенограмм смесей компонентов.

Отмечено [1], что при растворении металлического висмута в расплавленном  $\text{BiCl}_3$  образуется соединение черного цвета, отвечающее составу  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ . Оно имеет сложную структуру, состоящую из четырех  $\text{BiCl}_5^{2-}$ -ионов, одного  $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$  и двух  $\text{Bi}_9^{5+}$ -ионов. Методом молекулярных орбиталей предложена электронная структура  $\text{Bi}_9^{5+}$  для идеальной модели с симметрией  $D_{3h}$  в предположении, что связи образованы лишь  $6p$ -электронами атомов висмута. В этом случае кластер имеет только замкнутые оболочки, что соответствует его устойчивости и диамагнетизму [17].

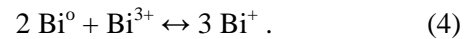
Создание теоретических основ синтеза промежуточных соединений висмута с заданной структурой, или физическими свойствами, является одной из основных проблем неорганической

химии [18]. Так, работа [19] посвящена вопросам конструирования новых кристаллических соединений, содержащих в структурах кластеры переходных металлов, на примере субгалогенидов висмута.

В водных растворах тригалогениды висмута гидролизуют с образованием  $\text{BiOCl}$  по обратной реакции:



В расплавах  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  (кислоты Льюиса) соединения низших степеней окисления висмута стабилизируются и равновесие  $\text{Bi}^\circ - \text{BiCl}_3$  смещено в сторону образования  $\text{Bi}^+$ :



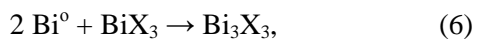
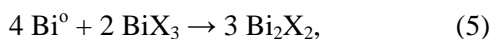
Взаимодействием солевых смесей галогенидов  $\text{BiCl}_3 + \text{AlCl}_3$  и  $\text{BiBr}_3 + \text{AlBr}_3$  синтезированы Льюисовские кислотно-основные аддукты тригалогенидов висмута и алюминия, имеющие кристаллические структуры следующего состава:  $\text{Bi}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{AlCl}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Br}_6 \cdot 2\text{AlBr}_3$  [20, 21].

Стабилизация соединений одновалентного висмута в твердом и расплавленном состоянии осуществляется по кислотно-основному механизму Льюиса. Согласно Льюису, основание определяется как вещество, способное отдавать электронную пару на образование связи с кислотой. А кислотные свойства приобретает вещество, способное образовать ковалентную связь с основанием в результате присоединения принадлежащей ему пары электронов. Согласно данному определению, реакция монохлорида и трихлорида висмута представляет собой кислотно-основную реакцию.

Установлено [22], что в расплаве системы  $\text{Bi}^\circ - \text{BiCl}_3 - \text{Li}$ ,  $\text{K}/\text{Cl}_{\text{эвт}}$  реализуются следующие равновесия:  $\text{BiCl}_4^- \leftrightarrow \text{BiCl}_3 + \text{Cl}^-$  и  $\text{Bi}^\circ + \text{BiCl}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Cl}_3$  с образованием на второй стадии квазитетраэдрического иона со связью металл – металл и одним не спаренным электроном.

В настоящее время исследователи проявляют повышенный интерес к новым методам рафинирования висмута, который позволил бы эффективно использовать физико-химические свойства соединений висмута низших степеней окисления. Электрохимические процессы, протекающие в таких электролитах, обладающих высокой электропроводностью и низким давлением пара, повышают разделительную способность по отношению к сопутствующим примесям. Перенос тока в расплавленных солевых композициях висмута низших степеней окисления осуществляется посредством  $\text{Bi}^+$ . При пропускании 1 А·ч электричества на катоде выделяется 7,797 г металлического висмута, в то время как при этих же условиях электролиза в присутствии  $\text{Bi}^{3+}$  выделяется 2,599 г висмута, что в 3 раза меньше.

Исследование механизма образования интермедиатов висмута низших степеней окисления в системе  $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$  на межфазных границах и стабилизация его в солевой фазе при протекании реакций (4–7):



(где X – Cl, V, I) представляет не только научный, но и практический интерес. Получение стабильных соединений висмута промежуточных степеней окисления – это новое направление по разработке наукоемких технологических процессов получения висмута высокой чистоты. Для создания рациональных технологических схем получения висмута высокой чистоты и совершенствования электрохимического метода рафинирования необходимы сведения о физико-химических свойствах соединений висмута низшей степени окисления, а также изучение механизма процессов, протекающих на межфазной границе  $\text{Bi}^0 - \text{Bi}^{3+}$  в солевых расплавах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное изучение образования соединений висмута низших степеней окисления на границе раздела фаз  $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$  в хлоридных расплавах проводили по методике, описанной в работе [23]. Применение электронной спектроскопии позволяет по изменению интенсивности поглощения света в процессе образования реакционно-активных соединений низших степеней окисления висмута регистрировать изменение его состава без периодического отбора проб для анализа. Спектроскопический метод дает возможность идентифицировать продукты реакции, возникающие на границе фаз без понижения температуры, что привело бы к сдвигу равновесия процесса и понижению концентрации ионов низших степеней окисления.

Эксперименты проводили на приборе Specord UV-vis в герметической кварцевой кювете с плоскопараллельными окнами и длиной оптического пути 1 см. Кинетику образования соединений висмута низших степеней окисления изучали по поглощению света расплавом заданного состава при контакте металлического висмута площадью  $2 \text{ см}^2$  с  $\text{BiCl}_3$ . Световой поток пропускали через слой раствора, непосредственно примыкающий к поверхности электрода на границе раздела висмут – расплав. Оптическое поглощение исследуемого расплава компенсировали расплавом того же состава в кварцевой кювете сравнения. Расплав, в котором изучали кинетику образования низших соединений вис-

мута, имел следующий состав, моль.%:  $\text{BiCl}_3 - 1,0$ ;  $\text{ZnCl}_2 - 51$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 48$  и температуру плавления  $180^\circ\text{C}$  [24]. В качестве исходных веществ применяли реактивы квалификации «о.с.ч.», которые подвергали дополнительной перекристаллизации и очистке, тщательно обезвоживали и сушили в вакуумной печи. Для определения  $\text{Bi}^+$  в изучаемой системе применяли метод йодометрии, характерный окислительно-восстановительным равновесием:  $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$ . Концентрацию  $\text{Bi}^+ < 2,5 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л определяли обратным титрованием йода тиосульфатом натрия. Реакция  $\text{Bi}^+ + \text{I}_3^- \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^-$  протекает очень быстро и полностью заканчивается за время смешивания растворов. Константа скорости реакции  $2 \cdot 10^8$  л/г-ион·с при  $25^\circ\text{C}$ .

В растворах с концентрацией  $\text{Bi}^+ > 2,5 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л, после частичного окисления ионов  $\text{Bi}^+$  до  $\text{Bi}^{3+}$ , наблюдалось выпадение красно-бурого осадка  $\text{BiI}$ , который отличался высокой устойчивостью. В связи с этим определение концентрации  $\text{Bi}^+$  в таких растворах методом йодометрии оказалось невозможным. Поэтому для концентрации  $\text{Bi}^+ > 2,5 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л применяли цериметрическое титрование. В определенный объем изучаемого раствора добавляли в избытке измеренное количество серноокислого церия с известной концентрацией.

Реакция  $\text{Bi}^+ + 2\text{Ce}^{4+} = \text{Bi}^{3+} + 2\text{Ce}^{3+}$  протекает быстро и заканчивается за время смешивания раствора. Непрореагировавший остаток четырехвалентного церия оттитровывали раствором соли Мора с индикатором ферро-о-фенантролином. Титр раствора соли Мора устанавливали непосредственно перед началом эксперимента титрованием бихроматом калия с индикатором дифениламинол. При определении концентрации ионов  $\text{Bi}^+$  в растворе учитывали расход  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  на холостую пробу.

Определение концентрации  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  проводили следующим образом: измеряли оптическую плотность  $D$  анализируемого раствора и вычисляли его концентрацию из уравнения  $D = \epsilon l C$ . При отклонении раствора от закона Бугера-Ламберта-Бера концентрацию определяли по калибровочной кривой  $D = f(C)$  с использованием эталонных растворов. Явление растворения металлов в расплавленных солях имеет исключительное значение для многих металлургических и электрохимических процессов [25, 26]. В расплавах трехвалентного висмута в присутствии металлического висмута вследствие протекания реакции



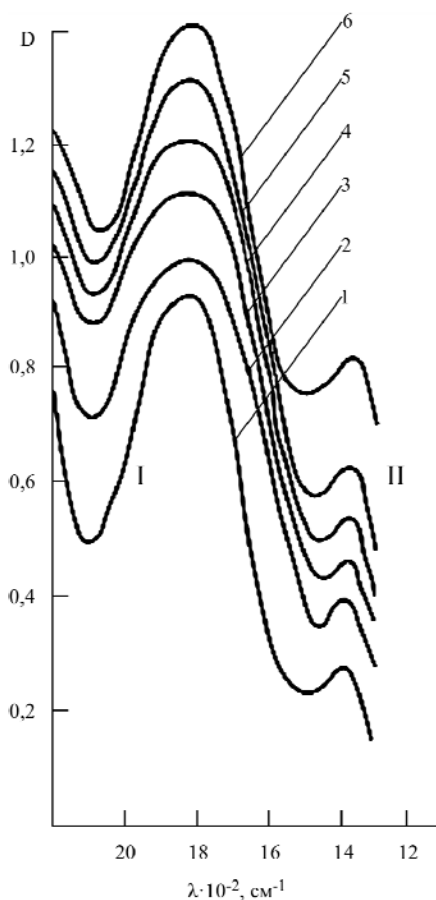
с константой равновесия

$$Kp = \frac{C_{[BiX_4]^3}}{C_{[BiX_3]^4}} \quad (9)$$

образуются ионы низкой степени окисления. Анализ экспериментальных данных показал, что равновесная концентрация ионов  $Bi^+$  низкой степени окисления в исследуемой системе зависит от природы аниона [13–17].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

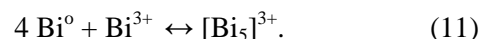
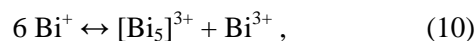
Конфигурация внешних оболочек атома висмута  $6s^2 6p^3$  свидетельствует о возможности его нахождения в разных степенях окисления от 0 до 5+ и образовании различных координационных соединений [27].



**Рис. 1.** Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов  $Bi^+$  (область I) и  $[Bi_5]^{3+}$  (область II) в расплавах системы  $Bi^0 - BiCl_3 - ZnCl_2 - NH_4Cl$  во времени, мин: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 9; 6 – 11.

На рис. 1 приведено изменение во времени интенсивности полос электронных спектров поглощения ионов висмута низших степеней окисления в расплаве  $Bi^0 - BiCl_3 - ZnCl_2 - NH_4Cl$ . Первый спектр (кривая 1) записывали через 1 мин после контакта металлической висмутовой пластины с расплавом. Последующие (кривые 2–6) – с интервалом 2 мин. Введение в расплав висмутовой пластины обуславливало появление на спектре полосы поглощения в области

18000  $cm^{-1}$  (участок I), а также плеча в области 14000  $cm^{-1}$  (участок II), причем интенсивность поглощения на этих участках увеличивается во времени. Согласно [28], на I участке электронного спектра наблюдается полоса, характерная для образования катиона  $Bi^+$  по реакции (4). На участке II рис. 1 появляется плечо в области  $\lambda - 14000 cm^{-1}$ , которое может быть связано с протеканием следующих реакций:



Максимум полос поглощения на обоих участках спектров достигается в течение 10 минут. При этом равновесная концентрация  $Bi^+$  в исследуемой системе составляла  $5,3 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л, а кластера  $[Bi_5]^{3+} - 9,1 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л.

Следует отметить, что зависимость оптической плотности реакционной смеси в области образования  $Bi^+$  и кластеров  $[Bi_5]^{3+}$  от содержания  $Bi^+$  и кластеров  $[Bi_5]^{3+}$  в реакционной смеси подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера (рис. 2) и (при постоянной величине  $l$  – толщине слоя раствора) является линейной. Это дает основание полагать, что, наблюдая за изменением оптической плотности во времени, спектроскопическим методом можно изучать кинетику образования катионов  $Bi^+$  по реакции (4) и кластеров  $[Bi_5]^{3+}$  по реакции (11).

Оптическую плотность реакционной смеси в начале реакции (4) обозначим  $D_0$ ;  $D_\tau$  – в момент времени  $\tau$ , а  $D_\infty$  – за бесконечно большое время, достаточное для полного превращения ионов висмута одной степени окисления в другую по окончании взаимодействия. Разность оптической плотности  $(D_\tau - D_\infty)$  будет пропорциональна концентрации ионов  $Bi^+$  в момент времени  $\tau$ , а  $(D_0 - D_\infty)$  – в начале регистрации спектров.

Константу скорости находили из соотношения:

$$k = 2,303 / \tau \lg(D_\infty - D_0) / (D_\infty - D_\tau). \quad (12)$$

Зависимость равновесного содержания соединений одновалентного висмута в реакционной смеси от времени  $\tau$  можно представить уравнениями:

$$(D_\tau - D_\infty) = (D_0 - D_\infty) \exp(-k\tau) \quad (13)$$

или

$$\lg(D_\tau - D_\infty) = \lg(D_0 - D_\infty) - k\tau/2,303, \quad (14)$$

где  $k$  и  $\tau$  – константа и время образования соответственных соединений. В координатах  $\lg(D_\tau - D_\infty) - \tau$  эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным  $k/2,303$ .

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной

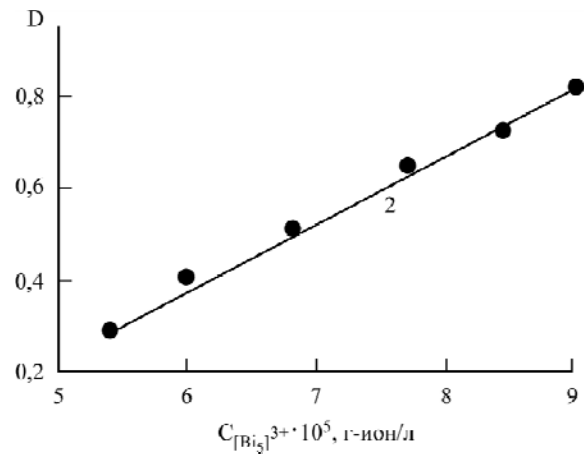
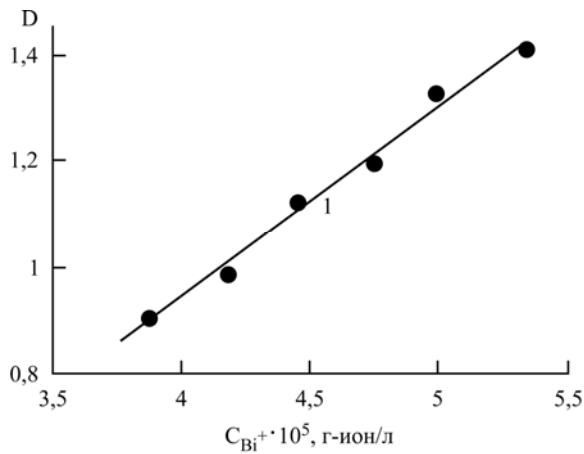


Рис. 2. Зависимость оптической плотности расплавов системы  $\text{Bi}^0 - \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  от концентрации ионов  $\text{Bi}^+$  (1) и интермедиатов  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  (2).

смеси в случае образования  $\text{Bi}^+$  и  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  удовлетворительно описывается уравнением (15) (рис. 3).

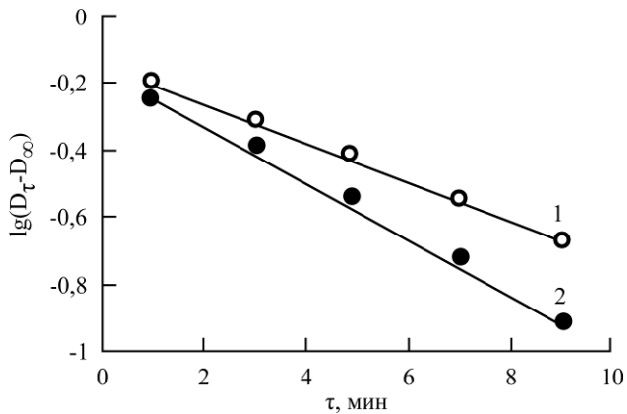


Рис. 3. Зависимость оптической плотности расплавов системы  $\text{Bi}^0 - \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  от времени при образовании ионов  $\text{Bi}^+$  (1) и  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  (2).

Константы скорости реакции образования  $\text{Bi}^+$  и кластеров  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  вычислены по углу наклона линейной зависимости  $\lg(D_\tau - D_\infty)$  от  $\tau$  и оцениваются величинами  $3,33 \cdot 10^{-3}$  и  $2,31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  соответственно.

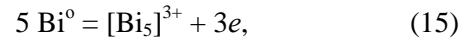
При изучении электрохимического поведения висмута установлено, что его анодный выход по току больше катодного.

Выход по току определяли по убыли (привесу) электродов. Расчет вели по формуле  $\eta = \frac{\Delta m_\phi}{\Delta m_{\text{теор}}}$ ;  $\Delta m_{\text{теор}} = \frac{C I \eta t}{100}$ , где  $m$  – весовое количество вещества, восстановленного на катоде или окисленного на аноде;  $I$  – ток, А;  $t$  – время действия тока, час;  $\eta$  – выход по току;  $C$  – электрохимический эквивалент висмута в пересчете на его соединение со степенью окисления 3+.

$C_{\text{Bi}^{3+}} = 208,98/3 \cdot 26,8 = 2,599 \text{ г/А-ч}$ .

Для  $\text{Bi}^+$  электрохимический эквивалент определяется по формуле  $C_{\text{Bi}^+} = A/n \cdot 26,8 = 7,798 \text{ г/А-ч}$ , где  $A$  – атомный вес висмута, г;  $n$  – валентность висмута, равная 1.

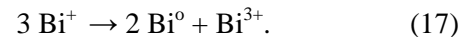
Превышение теоретических значений выходов по току на аноде обусловлено протеканием следующих электродных процессов на висмутовом электроде:



а также образованием соединений низших степеней окисления:

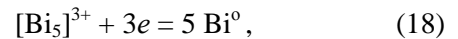


Анодный выход по току висмута при плотности  $D_i = 10 \text{ мА/см}^2$  составляет 205%. С увеличением плотности тока выход уменьшается и составляет 124% при  $D_i = 100 \text{ мА/см}^2$ . Снижение выхода по току обусловлено протеканием реакции диспропорционирования ионов одновалентного висмута:



При низких плотностях тока ( $< 10 \text{ мА/см}^2$ ) концентрация  $\text{Bi}^+$  ничтожно мала и реакция диспропорционирования не протекает.

Катодный выход по току в интервале плотности тока 60–80  $\text{мА/см}^2$  составляет 150–180%. При более высоких плотностях тока отмечено снижение выхода по току на катоде вследствие реакций:



Высокий выход по току висмута свидетельствует о том, что в электролите присутствуют ионы висмута низших степеней окисления.

Полученные результаты позволили разработать технологические процессы получения соединений одновалентного висмута и его порошка [29, 30].

## ВЫВОДЫ

Спектрофотометрическим методом изучена система  $\text{BiCl} - \text{BiCl}_3$ . Установлено, что при кон-

также металлического висмута с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  в расплаве образуются интермедиаты – ионы одновалентного висмута ( $\text{Bi}^+$ ) и кластеры  $[\text{Bi}_5]^{3+}$ , характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос в области  $18000\text{ см}^{-1}$  и  $14000\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов  $\text{Bi}^{3+}$  с металлическим висмутом использована для оценки кинетических параметров образования  $\text{Bi}^+$  и  $[\text{Bi}_5]^{3+}$ . Константы скорости образования интермедиатов  $\text{Bi}^+$  и кластеров  $[\text{Bi}_5]^{3+}$ , вычисленные по углу наклона линейной зависимости  $\lg(D_t - D_\infty)$  от  $\tau$ , оцениваются величинами  $3,33 \cdot 10^{-3}$  и  $2,31 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$  соответственно.

Образование соединений висмута низших степеней окисления протекает при контактном взаимодействии металлического висмута с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , что подтверждено данными электрохимических исследований.

Анодный выход висмута по току зависит от плотности тока. С увеличением  $D_a$  выход висмута по току на аноде уменьшается. Наблюдаемая зависимость обусловлена образованием соединений висмута в высших степенях окисления. Полученные результаты могут быть использованы для определения параметров электрохимического рафинирования висмута в солевых расплавах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. *Современная неорганическая химия*. М.: Мир, 1969, **2**, 496 с.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. *Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов*. Киев: Наукова думка, 2002, **1**, 535 с.
3. Wydler P. *Chimia*. 2005, **59**(12), 970–977.
4. Безносков А.В., Пинаев С.С., Муравьев Е.В. *Атомная энергия*. 2005, **98**(2), 111–118.
5. Cui J., Xu X.W. *Mater Lett*. 2005, **59**(26), 3205–3208.
6. Bao Zhi Liang, Kavanagh Karen L. *Appl Phys Lett*. 2006, **88**(2), 022102/1.
7. Liang Li, Youwen Yang, Xiaohu Huang, Guanghai Li, Lide Zhang. *Nanotechnology*. 2006, **17**(6), 1706–1712.
8. Jiang Lun, Chen Lidong, Bai Shengyang. *J Alloy Compd*. 2005, **390**(1–2), 208–211.
9. Александров А.И., Макаров И.Е. *Известия АН СССР. Сер. Хим.* 1987, (2), 249–253.
10. Белый М.У., Охрименко Б.А. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1984, **29**, (4), 648–652.
11. Белый М.У., Охрименко Б.А. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1972, **17**(3), 472–476.
12. Сухов Н. Л., Акиншин М.А., Ершов Б.Г. *Химия высоких энергий*. 1986, **22**(5), 409–412.
13. Укше Е.А., Букун Н.Г. *Успехи химии*. 1961, **30**(2), 243–273.
14. Cleary B.Y., Cubicciotti D. *J Amer Chem Soc*. 1952, **74**, 557–562.
15. Yosim S.J., Darnell A.J., Gehman W.G., Mayer S.W. *J Phys Chem*. 1959, **63**(2), 230–233.
16. Yosim S.J., Ransom L.D., Sallach R.A., Topol L.E. *J Phys Chem*. 1962, **66**(1), 28–31.
17. Corbett J.D., Rundle R.E. *Inorg Chem*. 1964, **3**(10), 1408–1412.
18. Дикарев Е.В., Поповкин Б.А. *Вестник МГУ. Химия*. 1990, **31**(5), 496–499.
19. Дикарев Е.В., Поповкин Б.А. *Доклады АН СССР*. 1990, **310**(1), 117–121.
20. Corbett J.D. *Inorg Chem*. 1968, **7**(2), 198–208.
21. Beck Johannes, Hengstmann M., Schluter S. *Z Kristallogr*. 2005, **220**(2, 3), 147–151.
22. Волков С.В., Буряк Н.И., Козин В.Ф., Шека И.А. *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1991, (3), 311–316.
23. Козин В.Ф., Буряк Н.И. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(5), 37–42.
24. *Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей в 2-х т.* Под ред. Н.К. Воскресенской. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961, **1**, 846 с.
25. Козин В.Ф., Омельчук А.А. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2006, (2), 45–50.
26. Козин В.Ф., Омельчук А.А. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2006, (5), 27–32.
27. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. *Координационная химия солевых расплавов*. Киев: Наукова думка, 1977. 332 с.
28. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. *Inorg Chem*. 1967, **6**(6), 1162–1172.
29. А.с. № 822489 СССР Мки3. С 01/G, 29/00 В.Ф. Козин, И.А. Шека, Л.Ф. Козин. Оpubл. 15. 04.1981. Бюл. изобрет. № 14.
30. А.с. № 1512150 СССР Мки4. С 22 В 30/06 В.Ф. Козин, И.А. Шека, С.В. Волков. Оpubл. 15.04.1981. Бюл. изобрет. № 14.

Поступила 22.03.16

После доработки 30.05.16

#### Summary

To create rational flow diagrams for the production of high-purity bismuth and to improve the electrochemical method of refining, the information is needed about the physical-chemical properties of compounds of bismuth in lower oxidation state and the mechanisms of processes occurring at  $\text{Bi}^0 - \text{Bi}^{3+}$  interfaces in salt melts is required. To this end, the kinetics and mechanism of formation of compounds of bismuth in lower oxidation states in the system  $\text{Bi}^0 - \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  have been studied by the spectro-photometric method. It has been found that when metallic bismuth is in contact with  $\text{Bi}^{3+}$  ions, intermediates and  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  clusters are formed in the melt, which are characterized by the appearance in electronic absorption spectra of the absorption bands at  $18000\text{ см}^{-1}$  and  $14000\text{ см}^{-1}$ , respectively. To estimate the kinetic parameters of  $\text{Bi}^+$  and  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  formations, the dependence of the intensity of absorption bands on the time of contact of  $\text{Bi}^{3+}$  ions with metallic bismuth was used. The rate constants of the formation of  $\text{Bi}^+$  intermediates and of  $[\text{Bi}_5]^{3+}$  clusters are estimated to be  $3.33 \cdot 10^{-3}$  and  $2.31 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ , respectively. The cathodic and anodic current yields of bismuth have been determined.

**Keywords:** bismuth, intermediates, clusters, kinetics, oxidation state, spectrophotometry, current efficiency, interface.