

УДК 546.87:543.42

В.Ф.Козин, Н.И.Буряк, А.В.Близнюк**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ОДНОВАЛЕНТНОГО ВИСМУТА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ $\text{Bi}^0\text{—Bi}^{3+}$ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Спектрофотометрическим методом 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 Bi^{3+} в расплаве образуются интермедиаты Bi^+ и кластеры $[\text{Bi}_5]^{3+}$, характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос поглощения в области 18000 и 14000 см^{-1} соответственно. Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Bi^{3+} с металлическим висмутом использована для оценки кинетических параметров образования Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$. Константы скорости образования интермедиатов Bi^+ и кластеров $[\text{Bi}_5]^{3+}$, вычисленные по углу наклона линейной зависимости $\log(D_\tau\text{—}D_\infty)$ от τ , оцениваются величинами $3.33 \cdot 10^{-3}$ и $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Предложен механизм анодного растворения висмута в расплавах. Определены катодный и анодный выходы висмута по току.

ВВЕДЕНИЕ. Благодаря уникальному сочетанию многих физико-химических свойств висмута и его соединений низших степеней окисления перспективно его использование в различных отраслях современных технологических процессов и электронной технике [1, 2]. Висмут имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов. Это делает его идеальным теплоносителем [3] в ядерных реакторах плавучих полярных атомных электростанций и атомных подводных лодок [4]. Высокая химическая и радиационная стойкость интерметаллических соединений висмута $\text{Ag}_n\text{Bi}_m\text{—Sb}_x\text{Te}_y$ [5] позволяет применять их для изготовления приборов, работающих в неблагоприятных условиях. Большая ширина запрещенной зоны, образования твердых растворов изоморфного замещения способствует значительному расширению спектрального диапазона работы изготовленных на его основе светоизлучающих и фотоприемных устройств.

Хорошая теплопроводность обеспечивает охлаждение рабочей области, а сочетание высокой скорости насыщения электронов и значительной напряженности поля пробоя делает висмут пригодным для изготовления мощных высококачественных эпитаксиальных диодов Bi/GaAs [6]. Изучение высокотемпературной сверхпроводимости соединения $\text{Bi}_{(2-0,x)}\text{Pb}_{0,x}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ позволяет применять его в современных техно-

логических производствах (например, при создании прототипа ВТСП-двигателя мощностью 5 МВт). Прямой характер межзонных переходов, большая ширина запрещенной зоны, образование твердых растворов изоморфного замещения способствует значительному расширению спектрального диапазона работы светоизлучающих и фотоприемных устройств [7, 8]. Так, из кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ в настоящее время производят термоэлектрические модули, в основе работы которых лежит эффект Пельтье. Охлаждающие устройства с применением таких модулей выполняют те же функции, что и традиционные холодильники на основе хладагентов. Однако использование термоэлектрических модулей имеет ряд преимуществ: отсутствие в блоке охлаждения подвижных частей и рабочей жидкости, бесшумность работы, малые размер и масса охлаждающей системы. Применение висмута в этой области растет из года в год.

Для регистрации рентгеновского излучения в ядерной физике и физике высоких энергий, компьютерной медицинской томографии, низкофоновой спектроскопии используют монокристаллы $\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Разработано новое поколение записывающих оптических дисков DVD-RAM с емкостью 4.7 Гб, при изготовлении которых применяют висмут.

Широкое использование и устойчивый

рост потребления висмута в высокотехнологических процессах — разработке новых преобразователей энергии и других требует увеличения его производства и улучшения качества. Применение галогенидных расплавов в процессах рафинирования и разделения висмута и его сплава на составные элементы находит все большее распространение. Для определения эффективных факторов, влияющих на процессы получения и рафинирования висмута в расплавленных электролитах на границах фаз $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$, необходимы сведения о составе соединений низших степеней окисления Bi^{n+} , находящихся в приэлектродном слое.

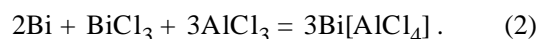
В литературе имеется большой материал по изучению образования соединений висмута различных степеней окисления [9]. Методом низкотемпературного радиолиза с использованием оптической регистрации, ЭПР-спектроскопии, импульсного радиолиза обнаружено образование Bi(II) и Bi(IV) в концентрированных солянокислых растворах хлорида висмута. Исследование спектров КР комплексов висмута позволило установить их состав BiCl_4^- и симметрию расположения D_{4h} лигандов, входящих в ближнюю сферу окружения центрального иона Bi^{3+} . Определены частоты нормальных колебаний $\gamma_1(A_{1g}) = 272$, $\gamma_2(B_{1g}) = 104$, $\gamma_4(B_{2g}) = 222 \text{ см}^{-1}$, активных в спектрах КР [10, 11]. Методом импульсного радиолиза изучен процесс восстановления Bi^{3+} и Bi^{2+} , рассчитаны константы скорости реакции Bi^{3+} с атомом водорода и реакций образования и распада BiCl_2 по реакции диспропорционирования [12]:



Многими исследователями [13, 14] изучено равновесие в расплаве систем Bi^0-BiX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и получена зависимость растворения висмута от природы анионной составляющей и температуры. Растворимость Bi в BiCl_3 с увеличением температуры уменьшается с 45 % мол. при 320 °С до 28 % мол. при 550 °С, а затем растет, достигая 51 % Bi при 780 °С [15]. Эвтектика Bi^0 с BiCl отвечает 202 °С и 70 % Bi ; BiCl_3 образует эвтектику с BiCl при 267 °С и 99 % BiCl_3 ; Исследованы бинарные системы $\text{Bi}^0-\text{BiBr}_3$ и Bi^0-BiI_3 [16]. В системе $\text{Bi}^0-\text{BiBr}_3$ температура растворения двух жидких фаз 538 °С (62 % мол. Bi^0). На участке системы, богатом BiBr_3 , область рас-

слоения при повышении температуры расширяется от 57 % мол. Bi при 294 °С до 45 % мол. Bi при 430 °С. На участке, богатом Bi , область расслоения с повышением температуры сужается. В системе Bi^0-BiI_3 критическая температура растворения жидких фаз 458 °С (78 % мол. Bi). Расширения области расслоения с повышением температуры не наблюдается.

Трудность выделения соединений висмута низшей степени окисления из растворов металлов в их расплавленных галогенидах объясняется тем, что имеющий основной характер галогенид-ион стабилизирует более кислую высшую степень окисления металлов. В присутствии сильной кислой соли AlCl_3 удается получить устойчивые соединения Bi^+ . Растворимость висмута в BiCl_3 при 260 °С составляет 46 %. В присутствии AlCl_3 при 260 °С количественно протекает реакция:



Образующееся соединение $\text{Bi}[\text{AlCl}_4]$ имеет температуру плавления 253 °С 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. Соединения $\text{Bi}[\text{AlCl}_4]$ диамагнитны, их рентгенограммы отличаются от рентгенограмм смесей компонентов.

В работе [1] отмечается, что при растворении металлического висмута в расплавленном BiCl_3 образуется черное вещество приблизительного состава $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$. Оно имеет сложную структуру, состоящую из четырех BiCl_5^{2-} -ионов одного $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$ и двух Bi_9^{5+} -ионов. Авторами работы [17] методом молекулярных орбиталей с учетом интегралов перекрытия рассмотрена химическая электронная структура в Bi_9^{5+} для идеальной модели с симметрией D_{3h} и в предположении участия в связях лишь $6p$ -электронов атомов висмута. Показано, что в этом случае молекула имеет только замкнутые оболочки, что согласуется с устойчивостью и диамагнетизмом этого иона.

Влияние возможностей и разработка теоретического конструирования кристаллических фаз промежуточных соединений висмута, отличающихся заданными особенностями структуры или физических свойств, является одной из центральных проблем неорганической химии [18]. Ре-

шение этих задач позволяет наиболее рациональным образом осуществить научно обоснованный поиск и направленный синтез новых соединений висмута с заданными свойствами [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 BiOCl по обратимой реакции:



В расплавах AlCl_3 и ZnCl_2 (кислоты Льюиса) соединения низших степеней окисления висмута стабилизируются и равновесие $\text{Bi}^0\text{—BiCl}_3$ смещено в сторону образования Bi^+ :



Взаимодействием солевых смесей галогенидов $\text{BiCl}_3 + \text{AlCl}_3$ и $\text{BiBr}_3 + \text{AlBr}_3$ синтезированы Льюисовские кислотнo-основные аддукты тригалогенидов висмута и алюминия — кристаллические структуры следующего состава: $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4][\text{AlCl}_4]_2$ и $[\text{Bi}_2\text{Br}_4][\text{AlBr}_4]_2$ [20, 21].

Стабилизация соединений одновалентного висмута в твердом и расплавленном состоянии осуществляется по кислотнo-основному механизму Льюиса. Согласно Льюису, основание определяется как вещество, способное отдавать электронную пару другому веществу, называемому кислотой, с образованием ковалентной связи. 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 представляют собой кислотнo-основную реакцию.

Установлено [22], что в расплаве системы $\text{Bi}^0\text{—BiCl}_3\text{—Li}$, $\text{K/Cl}_{\text{вт}}$ реализуются следующие равновесия:

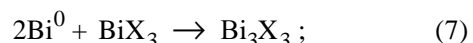
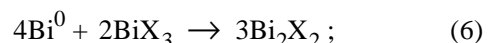


с образованием на второй стадии квазитетраэдрического иона со связью металл–металл и одним неспаренным электроном.

В настоящее время исследователи проявляют повышенный интерес к новым методам рафинирования висмута, который позволил бы эф-

фективно 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 с участием 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 Bi^{3+} выделяется 2.599 г висмута, что в 3 раза меньше.

Исследование механизма образования интермедиатов висмута в низших степенях окисления в системе $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$ на межфазных границах и стабилизация его в солевой фазе при протекании реакций (4), (6), (7), (8)



(X — Cl^- , Br^- , I^-) представляет не только научный, но и практический интерес.

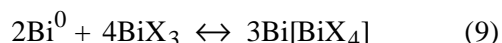
Получение стабильных соединений висмута промежуточных степеней окисления — это новое направление по разработке наукоемких технологических процессов получения висмута высокой чистоты. Для создания рациональных технологических схем получения висмута высокой чистоты и совершенствования электрохимического метода рафинирования необходимы сведения о физико-химических свойствах соединений висмута низшей степени окисления с целью выяснения механизма процессов, протекающих на межфазных границах $\text{Bi}^0\text{—Bi}^{3+}$ в солевых расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Процесс образования соединений висмута низших степеней окисления на границе раздела фаз $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$ в хлоридных расплавах осуществляли 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 проведения периодических проб, не нарушая концентрацию изучаемого

мой системы. Спектроскопический метод позволяет 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 *Record 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 см² с BiCl_3 . Источник света пропускали по границе фаз металлический индий/расплав. Оптическое поглощение исследуемого расплава компенсировали расплавом того же состава в кварцевой кювете сравнения. Расплав, в котором изучали кинетику образования низших соединений висмута, имел следующий состав, % мол.: BiCl_3 — 1.0, ZnCl_2 — 51, NH_4Cl — 48 и плавится при 180 °С [24]. В качестве исходных веществ применяли реактивы квалификации ос.ч., которые подвергали дополнительной перекристаллизации и очистке, тщательно обезвоживали и сушили в вакуумной печи. Общую концентрацию ионов Bi^+ в изучаемой системе определяли методом перманганометрии.

Явление растворения металлов в расплавленных солях имеет исключительное значение для многих металлургических и электрохимических процессов [26]. В расплавах трехвалентного висмута в присутствии металлического висмута, вследствие протекания реакции



с константой равновесия

$$K_p = \frac{\text{Bi} [\text{BiX}_4]}{[\text{BiX}_3]} \quad (10)$$

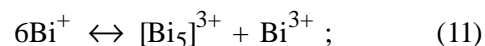
образуются ионы низшей степени окисления. Анализ экспериментальных данных показал, что равновесная концентрация ионов Bi^+ низшей степени окисления в исследуемой системе зависит от природы аниона [13—17].

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 обра-

зовании различных координационных соединений [27]. Методом импульсного радиолиза в водных растворах обнаружены соединения висмута низшей степени окисления [12, 28, 29]. Обращает на себя внимание устойчивость Bi^{2+} по сравнению с другими ионами металлов в необычных состояниях окисления в водных средах [28]. Рассматриваемый димер Bi_2Cl_2 , по мнению авторов [13, 17], содержит диамагнитный димерный катион $(:\text{Bi}::\text{Bi})^{2+}$, аналогичный $(\text{HgHg})^{2+}$, но отличающийся от него наличием двух дополнительных связующих электронов (двойная связь и четыре несвязующих $6s$ -электронов).

Электродные потенциалы висмута ($\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0 = 0.32$ В; $\text{Bi}^+/\text{Bi}^0 = 0.49$ В; $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^+ = 0.23$ В) системы $\text{Bi}^0\text{—BiCl—BiCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ имеют положительное значение относительно водородного электрода и поэтому ни висмут, ни его ионы низшей степени окисления не вытесняют водород из его соединений в водных растворах. В солевых расплавах равновесие реакции (8) в системе $\text{Bi—BiCl}_3\text{—расплав}$ зависит от температуры и смещено в сторону образования соединений висмута низших степеней окисления [13, 30].

На рис. 1 приведено изменение во времени интенсивности полос электронных спектров поглощения ионов висмута низших степеней окисления в расплаве системы $\text{Bi}^0\text{—BiCl}_3\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$. 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 см⁻¹ (участок I), а также плеча в области 14000 см⁻¹ (участок II), причем интенсивность поглощения на этих участках увеличивается во времени. Согласно [31] на I участке электронного спектра наблюдается полоса, характерная для образования катиона Bi^+ по реакции (4). На участке II рис. 1 появляется плечо в области $\lambda = 14000$ см⁻¹, которое может быть связано с протеканием следующих реакций:



Максимум полос поглощения на обоих участках спектров достигается в течение 10 мин.

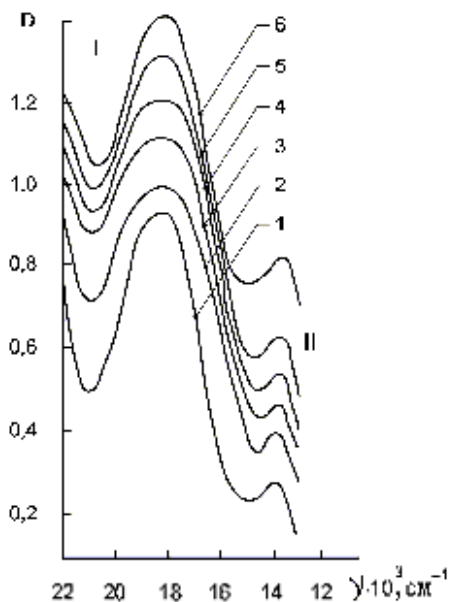


Рис. 1. Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов Bi^+ (область I) и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (область II) в расплавах системы $\text{Bi}^0 + \text{BiCl}_3\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ во времени.

При этом равновесная концентрация Bi^+ в исследуемой системе составляла $5.3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, а комплексного соединения $[\text{Bi}_5]^{3+}$ — $9.1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Следует отметить, что зависимость оптической плотности реакционной смеси в области образования одновалентного висмута Bi^+ и интермедиатов $[\text{Bi}_5]^{3+}$ от содержания Bi^+ и интермедиатов $[\text{Bi}_5]^{3+}$ в реакционной смеси подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера (рис. 2). Зависимость оптической плотности от концентрации Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (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 одновалентного Bi^+ по реакции (4) и интермедиата $[\text{Bi}_5]^{3+}$ по реакции (12).

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

— в начале регистрации спектров.

Константу скорости первого порядка находят из соотношения:

$$k = 2.303/\tau \log(D_\infty - D_0)/(D_\infty - D_\tau). \quad (13)$$

Зависимость равновесного содержания соединений одновалентного висмута в реакционной смеси от времени τ можно представить уравнениями:

$$D_\tau - D_\infty = (D_0 - D_\infty)\exp(-k\tau) \quad (14)$$

или

$$\log(D_\tau - D_\infty) = \log(D_0 - D_\infty) - k\tau/2.303, \quad (15)$$

где k и τ — константа и время образования соответствующих соединений. В координатах $\log(D_\tau - D_\infty)$ — τ эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным $k/2.303$.

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной смеси в случае образования Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ удовлетворительно описывается уравнением (15) (рис. 3).

Константы скорости образования интерме-

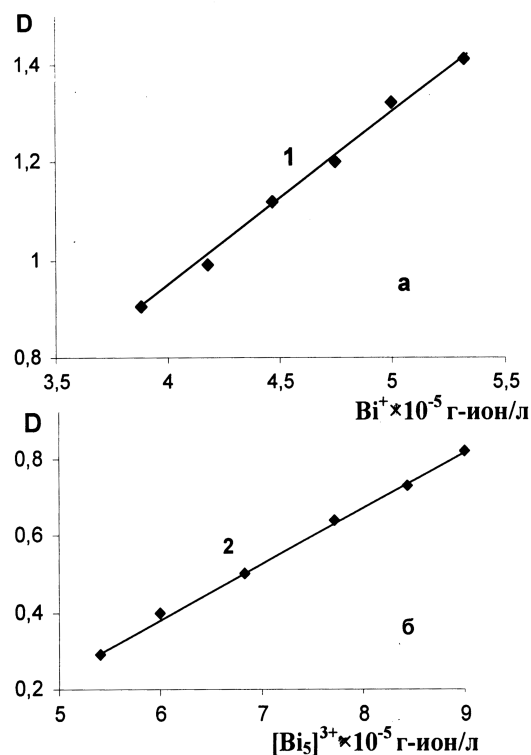


Рис. 2. Зависимость оптической плотности расплавов системы $\text{Bi}^0 + \text{BiCl}_3\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ от концентрации ионов Bi^+ (а) и интермедиатов $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (б) от времени контакта при образовании монохлорида висмута (Bi^+) (1) и интермедиатов висмута $[\text{Bi}_5]^{3+}$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

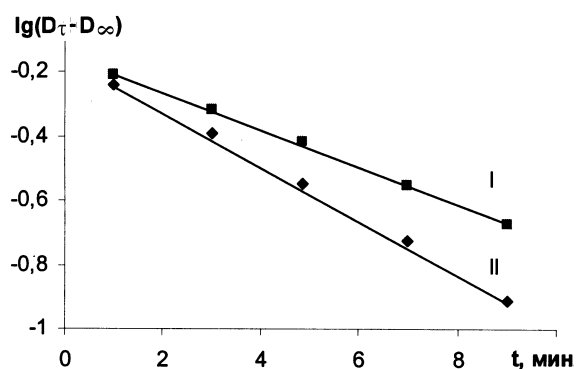
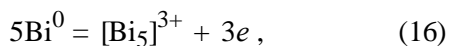


Рис. 3. Зависимость оптической плотности расплавов системы $\text{Bi}^0 + \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ от времени при образовании ионов Bi^+ (прямая I) и $[\text{Bi}_5]^{3+}$ (прямая II).

диатов Bi^+ и кластеров $[\text{Bi}_5]^{3+}$ вычислены по углу наклона линейной зависимости $\log(D_\tau - D_\infty)$ от τ и оцениваются величинами $3.33 \cdot 10^{-3}$ и $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно.

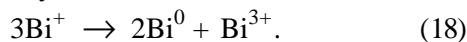
При электрохимическом поведении висмута установлено, что анодный выход по току висмута больше катодного. Превышение теоретических значений выходов по току на аноде обусловлено протеканием следующей реакции:



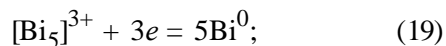
а также образованием соединений низших степеней окисления:



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



Катодный выход по току в интервале плотности тока 60—80 mA/cm^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 образования висмутового порошка [32, 33].

ВЫВОДЫ. Спектрофотометрическим методом изучена система $\text{BiCl}-\text{BiCl}_3$. Установлено, что при контакте металлического висмута с ионами Bi^{3+} в расплаве образуются интермедиаты — ионы одновалентного висмута (Bi^+) и кластеры $[\text{Bi}_5]^{3+}$, характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полос поглощения в области 18000 и 14000 cm^{-1} соответственно.

Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов Bi^{3+} с металлическим висмутом использована для оценки кинетических параметров образования Bi^+ и $[\text{Bi}_5]^{3+}$. Константы скорости образования интермедиатов Bi^+ и кластеров $[\text{Bi}_5]^{3+}$, вычисленные по углу наклона линейной зависимости $\log(D_\tau - D_\infty)$ от τ , оцениваются величинами $3.33 \cdot 10^{-3}$ и $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно.

Образование соединений висмута низших степеней окисления протекает при контактном взаимодействии металлического висмута с ионами 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 возрастает. Наблюдаемая зависимость обусловлена образованием соединений висмута в низших степенях окисления. Полученные результаты могут быть использованы для определения параметров электрохимического рафинирования висмута в солевых расплавах.

РЕЗЮМЕ. Методом спектрофотометрії вивчено кінетику і механізм утворення сполук вісмуту нижчих ступенів окиснення в системі $\text{Bi}^0 - \text{BiCl}_3 - \text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$. Встановлено, що при контакті металевого вісмуту з іонами Bi^{3+} у розплаві утворюються інтермедиати Bi^+ і кластери $[\text{Bi}_5]^{3+}$, що характеризуються появою на спектрах електронного поглинання смуг поглинання в області 18000 і 14000 cm^{-1} відповідно. Залежність інтенсивності смуг поглинання від часу контакту іонів Bi^{3+} з металевим висмутом використана для оцінки кінетичних параметрів утворення Bi^+ і $[\text{Bi}_5]^{3+}$. Константи швидкості утворення інтермедиатів Bi^+ і кластерів $[\text{Bi}_5]^{3+}$, розраховані по куту нахилу лінійної залежності $\log(D_\tau - D_\infty)$ від τ , оцінюються величинами $3.33 \cdot 10^{-3}$ і $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ відповідно.

SUMMARY. 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 spectrophotometric method. It has been found that when metallic bismuth is contact with Bi^{3+} ions, Bi^+ intermediates and $[\text{Bi}_5]^{3+}$ clusters are formed in the melt, which are characterized by the appearance of absorption bands at 1800 and 14000 cm^{-1} , respectively, in electronic absorption spectra. The dependence of the intensity of absorption bands on the time of contact of Bi^{3+} ions with metallic bismuth was used to estimate the kinetic parameters of Bi^+ and $[\text{Bi}_5]^{3+}$ formation. The formation rate constants of Bi^+ intermediates and $[\text{Bi}_5]^{3+}$ clusters, calculated from the slope angle of the linear plot of $\log(D_\tau - D_\infty)$ against τ , were estimated to be $3.33 \cdot 10^{-3}$ and $2.31 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectively.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2.
2. Борисов Ю.В. // Энергетика. Промышленность. Регионы. -2006. -№ 11. -С. 18—27.
3. Wydler P. // *Chimia*. -2005. -**59**, № 12. -Р. 970.
4. Безносков А.В., Пинаев С.С., Муравьев Е.В. // Атомная энергия. -2005. -**98**, № 2. -С. 111—122.
5. Cui J., Xu X.B. // *Mater. Lett.* -2005. -**59**, № 26. -Р. 3205—3209.
6. Bao Zhi Liang, Kavanagh Karen L. // *Appl. Phys. Lett.* -2006. -**80**, № 2. -Р. 022102/1.
7. Li Liang, Yang Vouwen, Huang Xiahu // *Nanotechnology*. -2006. -**17**, № 6. -Р. 1706—1712.
8. Jiang Lun, Chen Lidong, Bai Shengyang // *J. Alloys and Compounds*. -2005. -**390**, № 1—2. -Р. 208—216.
9. Александров А.И., Макаров И.Е. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. -1987. -№ 2. -С. 249—253.
10. Белый М.У., Охрименко Б.А. // Журн. прикл. спектроскопии. -1984. -**29**, № 4. -С. 648—652.
11. Белый М.У., Охрименко Б.А. // Там же. -1972. -**17**, № 3. -С. 472—476.
12. Сухов Н. Л., Акиншин М.А., Еришов Б.Г. // Химия высоких энергий. -1988. -**22**, № 5. -С. 409—412.
13. Укше Е.А., Букун Н.Г. // Успехи химии. -1961. -**30**, № 2. -С. 243—273.
14. Cleary B.Y., Cubicciotti D. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1952. -**74**, № 2. -Р. 557—558.
15. Yosim S.J., Darnell A.J., Gehman W.G., Mayer S.W. // *J. Phys. Chem.* -1959. -**63**, № 2. -Р. 230—233.
16. Yosim S.J., Ransom L.D., Sallach R.A., Topol L.E. // *Ibid.* -1962. -**66**, № 1. -Р. 28—31.
17. Corbett J.D., Rundle R.E. // *Inorg. Chem.* -1964. -**3**, № 10. -Р. 1408—1412.
18. Дукарев Е.В., Поповкин Б.А. // Вестн. МГУ. Химия. -1990. -**31**, № 5. -С. 496—499.
19. Дукарев Е.В., Поповкин Б.А. // Докл. АН СССР. -1990. -**310**, № 1. -С. 117—121.
20. Corbett J.D. // *Inorg. Chem.* -1968. -**7**, № 2. -Р. 198—208.
21. Beck Johannes, Hengstmann M., Schluter S. // *Z. Kristallogr.* -2005. -**220**, № 2—3. -Р. 147—156.
22. Волков С.В., Буряк Н.И., Козин В.Ф., Шека И.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1991. -**27**, № 3. -С. 311—316.
23. Козин В.Ф., Буряк Н.И. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 5. -С. 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. -Т. 1.
25. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. Металлургия. -2006. -№ 2. -С. 392—398.
26. А.с. № 1095676 СССР Мкл3, С 25 С, 5/04. -Опубл. 03.05.1984; Бюл. изобрет. № 20.
27. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
28. Еришов Б.Г. // Успехи химии. -1981. -**50**, № 12. -С. 2138—2166.
29. Еришов Б.Г. // Там же. -1997. -**66**, № 2. -С. 103—129.
30. Emons H.H. // *Chem. Zvesti.* -1974. -**28**, № 4. -Р. 433.
31. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. // *Inorg. Chem.* -1967. -**6**, № 6. -Р. 1162—1172.
32. А.с. № 822489 СССР Мки3, С 01/Г, 29/00. -Опубл. 15.04.1981; Бюл. изобрет. № 14.
33. А.с. № 1512150 СССР Мки4, С 22 В 30/06. -Опубл. 15.04.1981; Бюл. изобрет. № 14.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 15.05.2012