ВИСМУТ

НЕМНОГО ИСТОРИИ

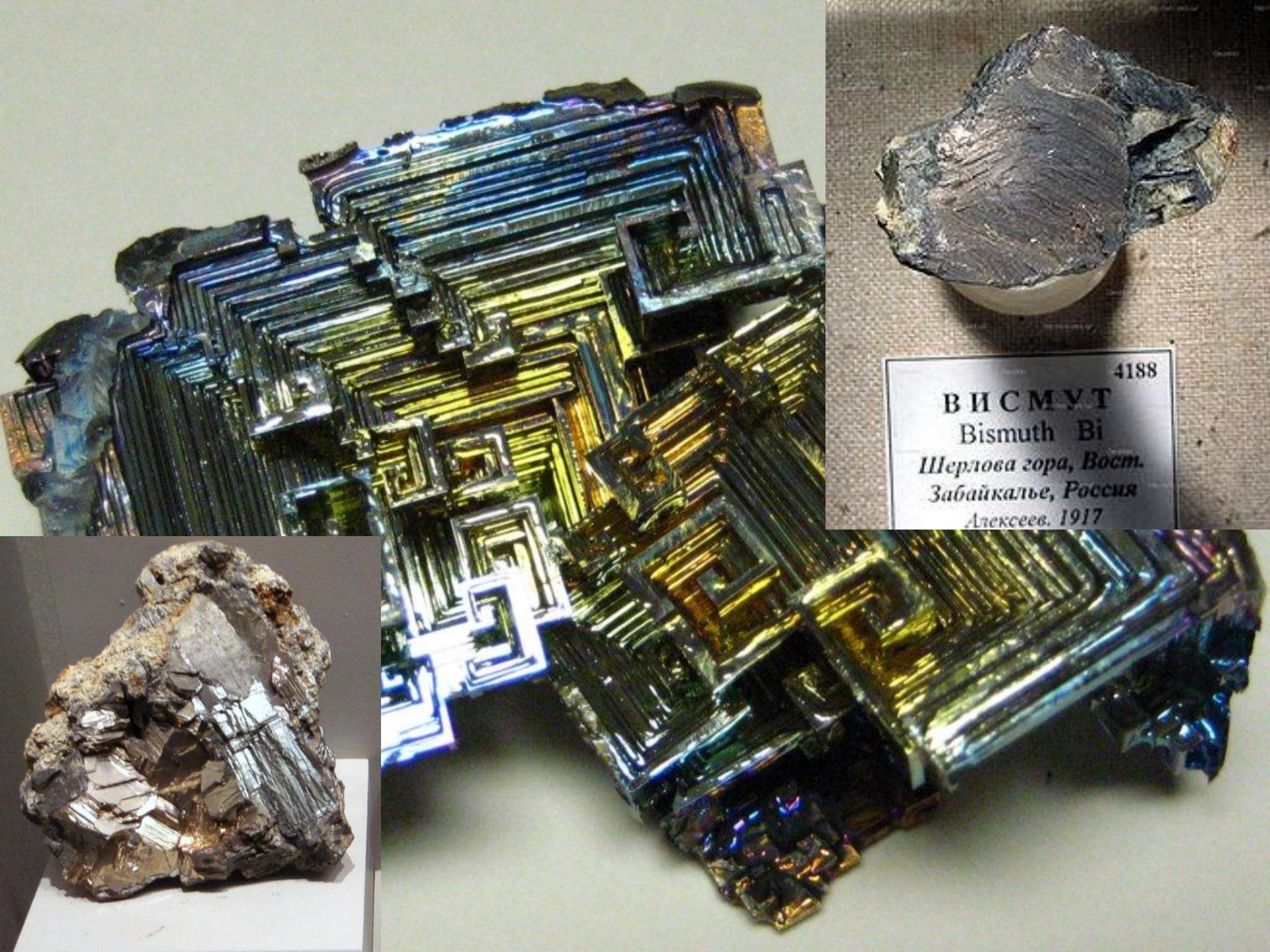
История открытия: висмут известен с 15 века, но его долго принимали за разновидность олова, свинца или сурьмы. В 1529 году немецкий ученый в области горного дела и металлургии Г. Агрикола дал первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке. Химическую индивидуальность висмута первым установил в 1739 году И. Потт.

Это тоже висмут!

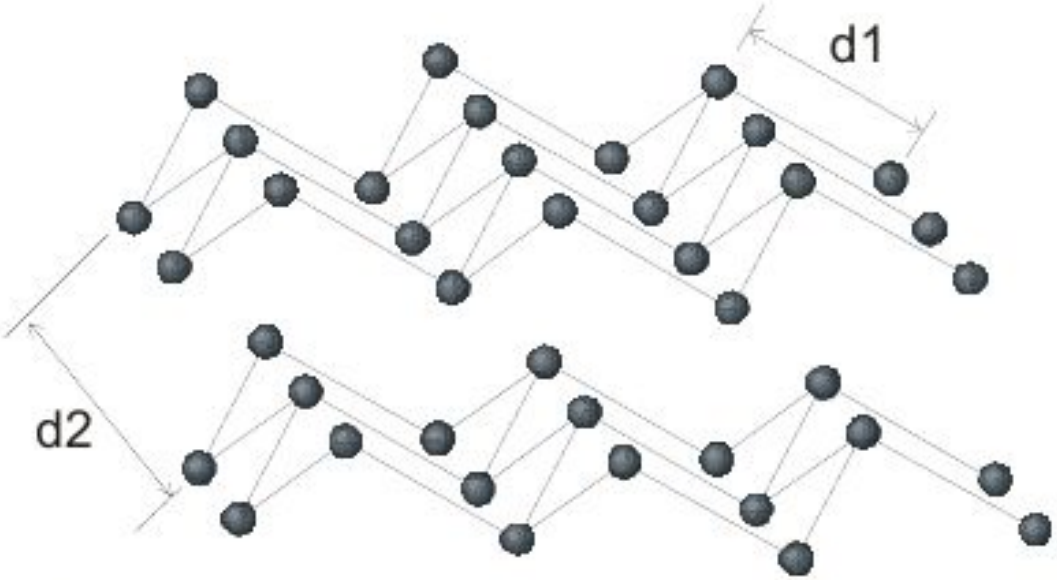
- В "Словаре химическом" Кадета, изданном Севергиным в 1810 г., висмут и некоторые его соединения описаны довольно подробно и приведены многие синонимы названия: демогоргон (Demogorgon), глаура (Glaure), нимфа (Nimphe), стекловатое (хрупкое) олово (Etain de glace), серое олово (Etain gris). В начале XIX в. висмут в России называли иногда визмутом и бисмутом.

Общая характеристика

- Серебристо-серый металл с розоватым оттенком. Природный висмут состоит из одного нуклида ^{209}Bi. Конфигурация внешнего электронного слоя $6s^2p^3$. Висмут образует соединения в степенях окисления +3, +5, –3 (валентности III и V) и очень редко +1 и +2. Радиус нейтрального атома висмута 0,182 нм, радиус ионов Bi^{3+} — 0,110-0,131 нм, Bi^{5+} — 0,090 нм, Bi^{3-} — 0,213 нм. Энергии последовательной ионизации атома висмута 7,289; 16,74; 25,57; 45,3 и 56,0 эВ; сродство к электрону 0,7 эВ. По шкале Полинга электроотрицательность висмута 1,9.


4188
ВИСМУТ
Bismuth Bi
Шерлова гора, Вост.
Забайкалье, Россия
Алексеев. 1917

Строение As, Sb, Bi



Фрагмент кристаллической структуры серого мышьяка

Структура	d1, пм	d2, пм	d2/d1	E_g, эВ
P (черный)	219	388	1.77	1.5
As	251	315	1.25	1.2
Sb	287	337	1.17	0.12
Bi	310	347	1.12	—

Чем меньше d2/d1,

тем больше стремление к металлическим свойствам

Свойства As, Sb, Bi

1. Горение на воздухе

$4As + 3O_2 = 2As_2O_3$ (Bi)

$2Sb + 2O_2 = Sb_2O_4$ $[Sb^{III}Sb^{V}O_4]$

2. Реакции с кислотами-окислителями

$As + 5HNO_3$ (конц) $= H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$ (Sb)

$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$

3. Реакции с галогенами

$2As + 5F_2 = 2AsF_5$ (Sb)

$2Bi + 3Cl_2 = 2BiCl_3$

4. Реакция Марша (только As)

$2As + 5NaOCl + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$

Висмут в природе

- содержание висмута в земной коре очень мало и составляет всего $9 \cdot 10^{-7}$% (71-е место среди всех элементов). В природе иногда встречается в свободном виде. Важнейшие минералы: висмутин, или висмутовый блеск, Bi_2S_3 (81,3% Bi), козалит $Pb_2Bi_2S_5$(42% Bi), бисмит Bi_2O_3(89,7% Bi) и некоторые другие. Висмут — редкий рассеянный элемент, его собственные минералы (например, висмутин, бисмит) очень редки.

Получение и применение As, Sb, Bi

Сульфидные минералы:

As_4S_4 реальгар, $FeAsS$ арсенопирит, Sb_2S_3 сурьмяный блеск, Bi_2S_3 висмутовый блеск, Bi_2Te_2S тетрадимит

1. Обжиг сульфидов

$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$ (t^o) (As_4S_4, Bi_2S_3)

$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$ (t^o)

2. Восстановление

$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$ (t^o) (Bi)

$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO$

3. Применение

инсектициды, полупроводники (As)

в электронной технике (Sb, Sb_2S_3)

в легкоплавких сплавах (Bi), в катализаторах, красителях (Bi_2O_3)