

КРИСТАЛЛЫ ВИСМУТА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ВАРИАНТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Ефимов Н.М.

г. Казань, МБОУ «Лицей № 83-центр образования», 6 Д класс

*Научный руководитель: Кильдеев Х.А., учитель географии, г. Казань,
МБОУ «Лицей № 83-центр образования», высшей квалификационной категории*

С миром кристаллов, чудесным и разнообразным, человек встречается на каждом шагу. В музее минералогии или на выставке минералов вы не могли не восхищаться изяществом и красотой форм, которые принимают «неживые» творения природы.

Многие видные ученые, внесшие большой вклад в развитие химии, минерологии и других наук, начинали свои первые школьные опыты именно с выращивания кристаллов. Опыты эти относительно просты, но результат их вызывает удивление и восхищение даже у людей далеких от науки.

Ученых давно интересовало, почему разные вещества дают кристаллы разной формы, а некоторые вообще не образуют кристаллов, как получить большие и красивые кристаллы. Изучая условия формирования кристаллов различных соединений, можно понять, каким законам подчиняются эти процессы, и в результате научиться выращивать нужные кристаллы определенной формы.

Но разве можно вырастить кристаллы металла? А почему бы и нет?

Получение искусственным путем первых металлических монокристаллов относится к началу XX в. Роль металлических монокристаллов в науке и технике непрерывно возрастает. Одновременно возрастают требования к чистоте, совершенству структуры и геометрии выращиваемых монокристаллов. Глубокая очистка от примесей и получение монокристаллов – путь к созданию материалов с заданными свойствами.

Для первых экспериментов по получению металлических кристаллов и изучению закономерностей их формирования отлично подойдут легкоплавкие нетоксичные металлы, например висмут.

Висмут – серебристо-серый металл с розоватым оттенком. Висмут известен человечеству давно. Инки использовали висмут для изготовления холодного оружия. В старину, в том числе и в России, соединения висмута широко применялись как краски, грим, косметические средства.

Цель работы: Самостоятельно получить кристаллический висмут, провести эксперименты, подтверждающие диамагнитные свойства этого металла.

Задачи:

- Познакомиться с химическим элементом – висмут: узнать историю открытия и некоторые интересные свойства этого элемента
- Изучить особенности кристаллического строения веществ
- Подобрать оптимальные условия для получения монокристаллов висмута наибольшего размера
- Вырастить монокристаллы висмута
- Провести эксперименты, подтверждающие диамагнитные свойства этого металла.
- Изготовить украшения, используя кристаллические сростки висмута

Теоретическая часть

А) История открытия и свойства металлического висмута

Висмут- Bi – серебристо-серый металл с розоватым оттенком. В природе существует один стабильный изотоп ^{209}Bi . Содержание висмута в земной коре 0.00002 % по массе, в морской воде – 0.00002 мг/л [1]. Висмут содержится в земной коре в виде минерала висмутитина (висмутовый блеск) (Bi_2S_3), самородный висмут, козалит $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$, тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, бисмит Bi_2O_3 , бисмутин $\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4$.



Известны месторождения висмута в Германии, Монголии, Боливии, Австралии, Перу, а также в других странах. В России висмут добывают в Забайкалье: Шерловогорское, Букуинское месторождения, месторождение Белуха.

Висмут имеет металлический вид, электропроводен, но хрупок. Плотность висмута $9,8 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} 271,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 1552^\circ\text{C}$ [2].

Висмут известен человечеству давно, но его на протяжении долго времени путали с сурьмой, свинцом и оловом. Такая путаница продолжалась долгое время. С химической точки зрения это объясняется просто. Сурьма и висмут – элементы аналогии, обладающие вместе с тем рядом сходных свойств со свинцом и оловом.

Агрикола дал довольно детальное описание висмута и способа его извлечения из руд, добытых в Саксонии. Горняки считали, что висмут, как и олово, является разновидностью свинца, и что висмут способен превращаться в серебро [3].

В центральной России висмут известен с XV в. С развитием книгопечатания висмут вместе с сурьмой стали применять для изготовления типографских шрифтов.



Пожалуй, найдется мало элементов, которые встречались бы в литературе под столь большим количеством названий, как висмут. Е. фон Липман в своей книге «История висмута с 1480 по 1800 г.» указывает 21 название этого металла в Европе. Достаточно полное представление о висмуте, как о самостоятельном металле сложилось только в XVIII в. Нынешний символ элемента номер семьдесят три – Bi – впервые введен в химическую номенклатуру в 1819 году выдающимся шведским химиком Йенсом Яковом Берцелиусом [3].

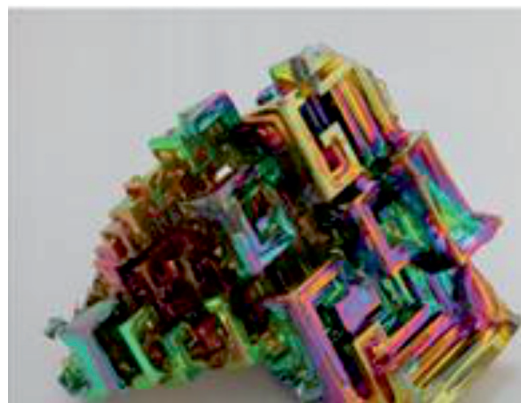
Висмут применялся не только в Европе: хотя его андское название было утеряно, инки использовали висмут для изготовления холодного оружия. Из-за этого мечи инков были очень красивыми, и их сияние было результатом радужного окисления – химической реакции с кислородом.

Известно, что в старину соединения висмута широко применялись как краски, грим, косметические средства. На Руси, например, девушки охотно пользовались различными белилами, в том числе и висмутовыми, которые иногда назывались также испанскими. Из дневника одного англичанина, посетившего русское государство

в середине XVI века: «женщины так намазывают свои лица, что почти на расстоянии выстрела можно видеть на лицах краски; всего лучше их сравнить с жемчугами мельников, потому что они выглядят так, как будто около их лиц выколачивали мешки муки».

В русской научной литературе сведения о висмуте имеются у Ломоносова в его «Первых основаниях металлургии». В «Словаре химическом» Кадета, изданном Севергиным в 1810 году, висмут и некоторые его соединения описаны довольно подробно и приведены многие синонимы названия: демогоргон (Demogorgon), глаура (Glaure), нимфа (Nimphe), стекловатое (хрупкое) олово (Étain de glace), серое олово (Étain gris). В начале XIX века висмут в России называли иногда визмутом и бисмутом [4].

Происхождение слова «висмут» недостаточно ясно. По одной из гипотез, оно образовано от искаженных немецких слов wis и mat (wei\ss e Masse) «белая масса». По другой – слово «висмут» – не что иное, как арабское «би исмид», то есть похожий на сурьму [5].



Металлический висмут абсолютно нетоксичен. Висмут знаменит тем, что является последним стабильным элементом: все последующие элементы радиоактивны. При охлаждении висмут образует прекрасные кристаллы.

Физические свойства висмута:

Висмут одновременно хрупок и довольно мягок, тяжел (плотность $9,8 \text{ г/см}^3$), легкоплавок (температура плавления 271°C). При плавлении висмут уменьшается в объеме (как лед), т.е. твердый висмут легче жидкого. Среди прочих металлов висмут выделяет малая теплопроводность (хуже него тепло проводит только ртуть) и самые сильные диамагнетические свойства [5].

Висмут – сильнейший **диамагнетик**, причем эффект диамагнетизма на нем можно наблюдать в простых лабораторных ус-

ловиях (в отличие от других доступных, но очень слабых диамагнетиков).

Диамагнетизм (от греч. dia... – расхождение (силовых линий), и магнетизм) – один из видов магнетизма, который проявляется в намагничивании вещества навстречу направлению действующего на него внешнего магнитного поля [6].

В металлах под воздействием внешнего магнитного поля электроны проводимости начинают двигаться по спиральным квантованным орбитам, что также вызывает небольшой диамагнетизм. В некоторых веществах, где эти орбиты охватывают много атомов, диамагнетизм особенно велик, например, в висмуте и графите. Другими словами, диамагнетики выталкиваются из магнитного поля.

Исследования о влиянии висмута на окружающую среду позволили установить, что висмут является относительно безопасным для экологии.

Вероятность поступления висмута в организм человека с водой или пищей незначительна. Несмотря на то, что висмут относится к категории тяжелых металлов, он является умеренно токсичным элементом. Некоторые источники даже называют висмут «самым безобидным» тяжелым металлом. Будучи очень близок по своим свойствам к свинцу, висмут намного менее ядовит. В связи с этим экологи ратуют за постепенную замену свинца в промышленных и производственных процессах на висмут. Например, предлагают использовать висмут взамен токсичного свинца при производстве дробы и рыболовных грузил [5].

Б) Кристаллическая структура вещества, способы получения монокристаллов

Наука о кристаллах началась с изучения горного хрусталя. Его блестящие бесцветные кристаллы впервые были найдены еще в древности среди вечных снегов в Швейцарских Альпах. Самые знаменитые кристаллы – алмазы, которые после огранки превращаются в бриллианты. В течение многих веков люди пытались разгадать тайну этих драгоценных камней. После того как геологи узнали, что алмазы образуются в недрах Земли в условиях очень высоких температур и давлений, люди научились получать алмазы искусственным путем – в лаборатории.

Исследования показали, что **кристаллы** – это вещества, в которых мельчайшие частички (атомы, ионы, молекулы) упакованы в определенном порядке [4]. Именно этот порядок определяет форму кристалла. А зависит это как от геометрической формы частиц (ионов или молекул), из которых по-

строен кристалл, так и от того, как они друг к другу притягиваются, какими местами могут соприкасаться, а какими – нет.

При кристаллизации частички вещества укладываются как кубики Lego в объемную фигуру. Кто же укладывает частички вещества на свое место? Оказывается. Они укладываются сами, потому что непрерывно движутся и ищут самое подходящее для себя место, где им будет наиболее «удобно». А удобнее им там, где они сильнее всего связаны с другими частичками, в кристалле.

Французский ученый Огюст Браве (1811-1863) представил кристалл в виде решетки, в пересечениях прутьев которой размещаются слагающие ее частицы [4]. Упорядоченное расположение частиц в узлах кристаллической решетки и придает кристаллу красивую, правильную и симметричную форму.

Внешний вид кристалла отражает его внутреннее устройство, а именно пространственное расположение атомов.

Кристаллические структуры подразделяют на гомодесмические и гетеродесмические [7]. Термины происходят от греч. «десмос» – связь.

Гомодесмические структуры (от греч. «гомос»-равный, одинаковый, «десмос»-связь) – это структуры, в которых все атомы соединены в пространственный каркас одинаковыми связями. Например, алмаз, поваренная соль [7].

Гетеродесмические структуры (от греч. «гетеро»-разный, «десмос»-связь) – это структуры, в которых сосуществуют несколько типов химической связи. Например, гётит, лепидокрокит, гиббсит, бёмит [7].

Механизм роста кристаллов:

Частицы вещества (атомы, молекулы и ионы) находятся в непрерывном движении. Они постоянно сталкиваются друг с другом, и периодически это столкновение ведет к образованию зародышей – микроскопических фрагментов будущей структуры. Чаще всего такие зародыши распадаются, из-за собственных колебаний, или из-за бомбардировки их свободными частицами. Для начала кристаллизации нужно, чтобы зародыш достиг критической величины, т.е. содержал такое количество частиц, при котором присоединение следующей частицы сделало бы разрастание зародыша более энергетически выгодным, чем его распад. Такая возможность для большинства веществ появляется либо с понижением температуры, в результате чего уменьшаются тепловые колебания, либо с повышением концентрации вещества в растворе или газе, что приводит к увеличению вероятности встречи частиц друг с другом, т.е. возникно-

вению зародышей. Причем кристаллизация протекает не во всем объеме, а преимущественно там, где возникнут зародыши.

В роли центра кристаллизации могут выступать и попавшие в раствор пылинки, дефекты поверхности сосуда, в котором находится раствор, либо внесенный извне кристаллик растворенного вещества. Не все центры кристаллизации превращаются в кристаллы вещества. Крупные кристаллы продолжают расти, а более мелкие растворяются. Совершенство формы и красота плоских граней кристаллов наводят на мысль, что эти «каменные цветы» растут слоями. Очень часто это действительно так, причем рост каждого слоя частиц начинается от центра грани кристалла.

В природе кристаллы зарождаются и растут очень медленно. Все минералы и горные породы в недрах Земли образовались при кристаллизации магмы – расплавленной массы, насыщенной газами и перегретым водяным паром. При охлаждении магмы в первую очередь выделяется вещество с наиболее высокой температурой плавления: образуются зародыши, постепенно вырастающие в правильные многогранники. Когда они становятся достаточно большими и начинают мешать друг другу, вместо отдельных монокристалликов образуется их конгломерат, и тогда можно говорить о поликристаллической структуре. Вещество с более низкой температурой плавления дает мелкие кристаллы: ведь часть пространства уже занята выделениями высокоплавкого компонента [8].

Бездефектные кристаллы большого размера получают при очень маленькой скорости роста.

Таким образом, кристаллы можно растить при охлаждении горячего раствора или при испарении растворителя. Чтобы получить большой и красивый кристалл нужно запастись терпением, если спешить, то вместо одного красивого кристалла получите много мелких.

Кристаллическая структура характерна и для металлов. Так русский металлург Дмитрий Константинович Чернов, один из основателей современного металловедения, описал в 70-х годах XIX века кристалл стали, найденный им внутри 100-тонного металлического слитка. В полости застывшей стальной отливки вырос ветвистый кристалл длиной более 40 см – самый большой из известных металлических кристаллов [4].

Как и в случае получения кристаллов из растворов, чтобы кристаллы металла получались крупными, нужно замедлить скорость застывания расплавленного металла.

Практическая часть

Эксперимент 1: Получение монокристаллов

Для эксперимента нам потребуется очень чистый висмут. Чем он чище, тем красивее получатся кристаллы. У нас висмут химически чистый, в гранулах. При работе с расплавленным металлом мы будем использовать средства индивидуальной защиты: защитные очки и перчатки.



Гранулы висмута помещаем в нержавеющей чашке на конфорку газовой плиты. Через короткое время можем наблюдать начало плавления металла. Температура плавления висмута невелика – 271 °С.

Расплавленный металл покрывается оксидной пленкой.



Аккуратно удаляем ее, выключаем газ и оставляем жидкий металл медленно остывать.



Для получения красивых кристаллов остывание образца должно протекать очень медленно. При остывании можно постучать по чашке с жидким висмутом, создавая центры кристаллизации.

Когда расплав висмута затвердеет примерно на треть, жидкий металл сливаем, а на дне остаются кристаллы:



Такую красивую окраску кристаллы висмута приобретают в результате окисления поверхностного слоя металла, причем, чем выше чистота исходного металла, тем более красиво окрашивается кристалл.

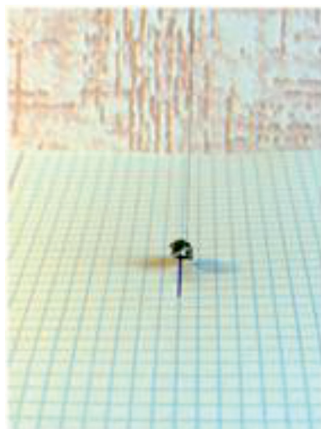
Чистый, неокисленный висмут имеет серебристо-белый цвет с небольшим красноватым оттенком. Радужная окраска этого кристалла обусловлена наличием тонкой оксидной пленки на его поверхности. Разница в цветах – это результат разной толщины слоя окиси поверх кристалла. Когда на кристаллы висмута попадает прямой свет, эти колебания в толщине приводят к разным длинам волн для прерывания отражения. Поэтому мы и получаем красивый эффект радуги.

При желании, окраску легко удалить. Достаточно просто промыть кристалл разбавленной соляной кислотой, и его поверхность станет серебристой.

Эксперимент 2: Диамагнитные свойства висмута

Диамагнитные вещества намагничиваются против направления внешнего магнитного поля. Из неоднородного магнитного поля диамагнетик будет выталкиваться в направлении уменьшения напряжённости поля.

В опыте использован кусочек висмута на длинном подвесе и сильный неодимовый магнит. Яркая линия позволяет заметить отклонение груза от вертикали.



Можно положить кусочек висмута в маленький бумажный кораблик. Поставим его на воду и поднесем к нему магнит. Заметим, что кораблик станет уплывать от магнита.



Так в 1778 г. малоизвестный ученый Антон Бругманс впервые показал, что в природе могут существовать тела, отталкивающиеся от магнита.

Эксперимент 3: Изготовление украшений
Используя сростки кристаллов висмута, я изготовил несколько украшений и брелков:



Практическая значимость

Давно прошли те времена, когда висмут считался малоценным металлом с ограниченной сферой применения. В наши дни этот элемент необходим каждой стране с высокоразвитой промышленностью. За последние десятилетия спрос и цена на этот металл резко возросли, к таким традиционным потребителям висмута как металлургия, фармацевтика и химическая промышленность добавились электроника и ядерная энергетика.

Широкое применение в различных областях нашли соединения висмута – в стекловарении и керамике, в фармацевтической промышленности (в качестве катализаторов). В текстильной промышленности ванадат висмута применяется в качестве

пигмента, который придает тканям ярко-жёлтый цвет.

В большинстве своем металлический висмут расходуется на производство легкоплавких сплавов. Подобные сплавы применяют в зубоорудном протезировании, в автоматических системах пожаротушения, действие которых основано на расплавлении пробок из таких сплавов. Сплавы, содержащие висмут используются в качестве припоев. Сплавы висмута и марганца (Mn) характеризуются ферромагнитными свойствами и поэтому идут на изготовление мощных постоянных магнитов. Сплав висмута с сурьмой, используется для производства быстродействующих усилителей и выключателей. Легкоплавкость висмута стала одной из причин прихода его в ядерную энергетику, где он «трудится» в качестве жидкого теплоносителя и охлаждающего агента.

Приложение 1



Способ получения кристаллов висмута (последовательность этапов)

В наше время без монокристаллов нельзя заниматься исследованием структуры и свойств металлов и сплавов, механизмов пластической деформации и разрушения, исследовать природу межатомной связи в металлах, сплавах и соединениях.

Сегодня монокристаллы металлов, сплавов и соединений – не только уникальные объекты исследований в области физики твердого тела, но и реальные материалы новой техники, которые находят свое практическое применение.

Результаты и выводы

1. При подготовке проекта я познакомился со свойствами и историей открытия элемента таблицы Д.И Менделеева – висмута.

2. В результате работы мною были получены монокристаллы металлического висмута различных размеров.

3. В экспериментах, подобраны оптимальные условия получения крупных симметричных кристаллов металлического висмута.

4. Были проведены эксперименты, демонстрирующие диамагнитные свойства этого металла.

5. Изготовлены декоративные украшения с использованием кристаллов висмута

Список литературы

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А-Дарзана/ Ред-кол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред) – М.: Сов. Энцикл., 1988. – с.379-380.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1981. – стр. 379-380.
3. Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д. Как были открыты химические элементы: пособие для учащихся. – М.: Просвещение, 1980. – с.31
4. Леенсон И.А. Удивительная химия (О чем умолчали учебники). – М.: ЭНАС, 2009.-176 с.
5. Грей Т. Элементы: путеводитель по периодической таблице. / Пер.с англ. Г. Эрлих. – М.: Астрель:CORPUS, 2012. – с.192-193
6. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: А-Даффа-Меди/ Ред-кол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред) – М.: Сов. Энцикл., 1990. – с.76-77.
7. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. / Глав. ред. В.А. Володин. – М.: Аванта+, 2001. – с.63-66, 231-232
8. Большая детская энциклопедия: Химия / Сост. К. Люцис. – М.: Русское энциклопедическое товарищество, 2001. – с.249-256