

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28>

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ Bi (V) И НЕОБЫЧНЫХ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В BaBiO₃ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ СИСТЕМЫ K – Ba – Bi – O

© Николай Васильевич Барковский

Институт физики твердого тела РАН, Россия, 142432, г. Черноголовка Московской области, ул. Академика Осипьяна, 2; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Статья поступила 20 февраля 2019 г. Поступила после доработки 9 апреля 2019 г.
Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Обнаружено принципиально разное поведение оксидов — BaBiO₃ и сверхпроводящих K_nBa_mBi_{m+n}O_y ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 3, 4, 5$) — и пероксида BaO₂ в реакциях гидролиза и кислотного растворения. С помощью химических тестов и потенциометрии пероксид-ионы не обнаружены в BaBiO₃ и K_nBa_mBi_{m+n}O_y, а также в продуктах, полученных при обработке оксидов водой, щелочью и кислотами, что с высокой вероятностью свидетельствует об отсутствии необычных валентных форм (НВФ) кислорода в виде пероксид- и супероксид-ионов в структуре исследованных оксидов. Методом потенциометрического титрования показано отсутствие в сверхпроводящих оксидах K_nBa_mBi_{m+n}O_y как НВФ кислорода, так и висмута в степени окисления $< +3$. Найден ряд реагентов — соли Mn (II), Cr (III), Cu (II), Ce (III), основание Арнольда, метиловый красный, хромазурол S, арсеназо III, индигокармин и торон, позволяющих идентифицировать Bi (V) в BaBiO₃ и K_nBa_mBi_{m+n}O_y. Экспериментально наблюдаемое поведение оксидов в химических реакциях по отношению к реагентам-восстановителям обусловлено наличием в их структуре Bi (V), являющегося более сильным окислителем, чем пероксидный диоксиген.

Ключевые слова: оксид BaBiO₃; валентное состояние; необычные валентные формы кислорода.

METHODS FOR IDENTIFICATION OF Bi (V) AND UNUSUAL OXYGEN VALENCE STATES IN BaBiO₃ AND SUPERCONDUCTING OXIDES OF K – Ba – Bi – O SYSTEM

© Nikolay V. Barkovskii

Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, 2 Akademika Osipyana st., Chernogolovka, Moscow oblast', 142432, Russia; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Received February 20, 2019. Revised April 9, 2019. Accepted June 26, 2019.

A radically different behavior of oxides — BaBiO₃ and superconducting K_nBa_mBi_{m+n}O_y ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 3, 4, 5$) — and BaO₂ peroxide is observed in reactions of hydrolysis and acid dissolution. Chemical tests and potentiometric analysis did not reveal peroxide-ions present in BaBiO₃ and K_nBa_mBi_{m+n}O_y, as well as in the products obtained by oxide treatment with water, alkali and acids. Most probably this indicates to the absence of unusual valence states (UVS) of oxygen in the form of peroxide- and superoxide-ions in the structure of oxides under study. Data of potentiometric titration (PT) also proved the absence of oxygen UVS and bismuth in the oxidation state of $< +3$ in superconducting K_nBa_mBi_{m+n}O_y oxides. A number of agents (Mn (II), Cr (III), Cu (II), Ce (III) salts, Arnold's base, methyl red, chromazurol S, arsenazo III, indigo carmine, and thoron) are revealed which provide Bi (V) detection in BaBiO₃ and K_nBa_mBi_{m+n}O_y. An experimentally observed behavior of the oxides in chemical reactions regarding agents-reductants is attributed to Bi (V) present in their structure which is much stronger oxidizer compared to peroxide dioxygen.

Keywords: BaBiO₃ oxide; valence state; unusual valence states of oxygen.

Введение

BaBiO₃ [1] представляет собой уникальный объект для физических исследований. Этот оксид кристаллизуется в удвоенной ячейке перовскита (Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆) [2], в котором катионы висмута в двух валентных состояниях (BC) — Bi³⁺ и Bi⁵⁺ —

упорядочены. Оксид BaBiO₃ обладает свойствами полупроводника *p*-типа [3] с оптической шириной запрещенной зоны 2,05 эВ [4] и проявляет сегнетоэлектрические свойства (температура Кюри ~320 °C) [5]. BaBiO₃ — первый оксидный трехмерный топологический изолятор [4]. При

облучении ультрафиолетом или видимым светом BaBiO_3 фотокаталитически разлагает органические вещества [6 – 9]. Этот оксид характеризуется самой узкой шириной запрещенной зоны среди висмутсодержащих оксидных фотокатализаторов. Примечательно, что фотокаталитическое разложение органических веществ, в частности красителей, происходит до углекислого газа и аммиака [9] и не сопровождается образованием токсичных органических веществ, загрязняющих атмосферу, что важно для экологической безопасности. Под действием света BaBiO_3 разлагает воду с образованием водорода [9], что может быть применено в водородной технологии. Недавно обнаружены люминесцентные свойства BaBiO_3 [9, 10].

Благодаря окислительным свойствам BaBiO_3 селективно катализирует окислительное дегидрирование пропена, а также реакцию окисления метана [11]. Окислительные свойства BaBiO_3 могут быть обусловлены как висмутом в максимальной степени окисления (СО) (+5), так и необычными валентными формами (НВФ) кислорода, отличными от O^{2-} , такими как O_4^- , O_3^- , O_2^- , O_2^{2-} , O^- , O^0 .

Замещением бария в BaBiO_3 калием получен сверхпроводящий при $0,37 < x < 0,67$ твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [12]. Позже было показано [13], что сверхпроводящими свойствами с критической температурой $T_c = 4,2 - 35 \text{ K}$ обладают катионно-упорядоченные фазы, состав которых отвечает гомологическому ряду $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, производному от $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots$; $n = 0, 1, 2, \dots$) [14].

ВС атомов в оксидах определяет их структуру и, как следствие, физические и окислительно-восстановительные (ОВ) свойства. Исследования ВС висмута в оксидах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ выполнены физическими методами — рентгеновской (РД) и нейтронной дифракции (ДН) [2], электронной [15 – 20] (ЭС) и колебательной спектроскопии [21, 22], рентгеновского поглощения [23 – 26], электронного парамагнитного (ЭПР) [27 – 29] и ядерного квадрупольного резонанса [30]. Анализ полученных данных показывает неполную согласованность результатов этих исследований и выводов, сделанных на их основе. Согласно имеющимся литературным данным в оксидах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ существуют: а) Bi (III) [15] и несколько разновидностей НВФ кислорода [16]; б) два состояния — Bi (III) и Bi (V) [2, 17]; в) Bi (IV) [20]; г) три состояния — Bi (III), Bi (IV) и Bi (V) [18]; д) Bi с валентностью меньше III [19].

Дифракционными методами (РД и ДН) анализа [2] в BaBiO_3 установлено наличие двух типов связи $\text{Bi} - \text{O}$ различной длины, что является структурным доказательством присутствия вис-

мута в «разновалентном» состоянии. Более длинная связь соответствует октаэдру Bi^{3+}O_6 , а более короткая — Bi^{5+}O_6 . Вместе с тем разница в расстояниях существенно снижается в образцах, полученных в присутствии платины [31], что не нашло объяснения в литературе. В структуре BaBiO_3 не обнаружены связи $\text{M}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ba}$ и Bi), обусловленные кислородом в необычных ВС, т.е. такие, как $\text{Ba}^{2+}-\text{O}_2^{2-}$ и $\text{Ba}^{2+}-\text{O}_2^-$ или $\text{Bi}^{3+}-\text{O}_2^{2-}$ и $\text{Bi}^{3+}-\text{O}_2^-$. Следовательно, исходя из дифракционных исследований ВС кислорода в BaBiO_3 соответствует нормальному (II), как и в обычных оксидах.

Дифракционными методами в структуре сверхпроводящего ($T_c = 30,5 \text{ K}$) кристалла $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при $x = 0,40$ в отличие от BaBiO_3 обнаружено, что длина всех связей $\text{Bi}-\text{O}$ составляет $2,144 \text{ \AA}$ [12]. Однако из спектра, полученного методом протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра (EXAFS) сверхпроводящего ($T_c = 31 \text{ K}$) высококачественного кристалла $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$, выращенного электрохимическим методом, рассчитаны [32] две длины связи $\text{Bi}-\text{O}$, составившие $2,20$ и $2,08 \text{ \AA}$. Таким образом, факт обнаружения двух различающихся длин связи $\text{Bi}-\text{O}$ в структуре оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ставит их в один ряд с BaBiO_3 . Наличие в последнем связей $\text{Bi}-\text{O}$ двух типов обусловлено неэквивалентностью позиций висмута в связи с диспропорционированием Bi (IV) на Bi (III) и Bi (V) [2]. Однако полученные из спектров EXAFS значения длин связей $\text{Bi}-\text{O}$ могут быть усредненными для нескольких фаз, присутствующих в кристалле брутто-состава $\text{Ba}_{0,6}\text{O}\text{K}_{0,4}\text{O}\text{BiO}_3$, со сверхпроводящими переходами в интервале $T_c = 25 - 31 \text{ K}$.

Наблюдаемая аналогия структуры края линии $\text{Bi } L_{\text{III}}$ в спектрах EXAFS оксидов BaBiO_3 и $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ [23] указывает на подобие окружения висмута в этих структурах, а значит ВС висмута в них должно быть также одинаковым.

Анализ литературных данных, полученных по исследованию ВС висмута и кислорода в оксидах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ методом электронной спектроскопии (рентгеновской (РЭС) и ультрафиолетовой (УФС)) [15 – 20] показывает, что на основе формального сопоставления значений энергий связи $E_{\text{св}} \text{ Bi}(4f)$ и $\text{O}(1s)$ и СО, соответственно, висмута и кислорода не представляется возможным сделать однозначный вывод. Тенденция к снижению значений $E_{\text{св}} \text{ Bi}(4f)$ в электронных спектрах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в сравнении с Bi_2O_3 и типично ионными галогенидами Bi (III) обусловлена в первую очередь высокой степенью ковалентности связи $\text{Bi}-\text{O}$. Линии $\text{O}(1s)$ в электронных спектрах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ искажаются наложением линий близких по энергии связи примесных кислородсодержащих веществ, что не позволяет получить достоверную информа-

цию о ВС кислорода в оксидах. Вероятно, по причине ковалентного характера связи Bi–O экспериментально определенные значения $E_{\text{св}}$ для оксидов BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ оказываются заниженными по сравнению с эталоном висмута (III) — Bi_2O_3 , что позволило сделать вывод [19] о существовании в этих оксидах висмута с валентностью <III. Оксид Bi_2O_3 , претерпевающий при нагревании несколько фазовых превращений [33], которые объясняют [34] его нестехиометричностью, по всей вероятности, способен к окислению ($\text{Bi}_2\text{O}_{3+\delta}$) при предварительной подготовке образцов и к восстановлению ($\text{Bi}_2\text{O}_{3-\delta}$) в процессе регистрации спектра РФС, что приводит к разбросу полученных значений $E_{\text{св}}$ Bi($4f_{7/2}$) в пределах 158,1 [16] – 160,3 эВ [35].

Таким образом, несмотря на достаточно большой срок, прошедший со времени синтеза BaBiO_3 [1] (1963 г.) и обнаружения сверхпроводящих свойств $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [12] (1988 г.), вопрос о ВС висмута и кислорода в этих оксидах однозначно не решен. В настоящей работе показаны возможности методов химического анализа (ХА) для решения этой проблемы.

По аналогии с работами [36 – 38] в настоящей работе модельным веществом, содержащим одну из НВФ кислорода — дипероксид-ионы O_2^{2-} , служил BaO_2 , что оправдано по нескольким причинам. Хорошо известно [39], что в кислой среде BaO_2 образует пероксид водорода. Другие НВФ кислорода, например супероксидный кислород O_2^- и озонид-ионы O_3^- , в результате реакций диспропорционирования образуют O_2^{2-} ($2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 2\text{O}^0$, $2\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 4\text{O}^0$), который в кислых средах дает H_2O_2 : $\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Атомарный кислород может окислить воду до пероксида: $\text{O}^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Таким образом, во многих случаях поиск НВФ кислорода сводится к обнаружению H_2O_2 .

Эталонами Bi (V) в настоящей работе служили оксиды Bi_2O_4 [40] и NaBiO_3 [41, 42]. В моноклинной структуре $\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_4$ (структурный тип $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$) кристаллографические позиции ионов Bi^{3+} и Bi^{5+} , как и в структуре BaBiO_3 , разделены [40]. Позиции пероксидного кислорода и типичный для них мостиковый кислород –O–O– в структурах Bi_2O_4 и NaBiO_3 отсутствуют, равно как и связи Bi–O аномальной длины, образованные таким кислородом. В спектре рентгеновского поглощения вблизи края (XANES) NaBiO_3 обнаружена [42] особенность, не наблюдаемая в оксидах Bi (III), которая соответствует электронному переходу $6p_{3/2} \rightarrow 6s$ и обусловлена Bi (V), так как $6s$ -уровень свободен только при таком ($\text{Bi}^{5+}[\text{Xe}]6s^06p^0$) ВС висмута.

Цель настоящей работы заключается в поиске системы аналитических тестов для обнаруже-

ния Bi (V) в оксидах BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, поскольку, как будет показано ниже, отдельные реакции не обладают специфичностью по отношению к Bi (V) и НВФ кислорода за редким исключением (например, реакция O_2^{2-} с ионами переходных металлов с образованием цветных пероксокомплексов [39]). Поиск реакций, позволяющих отличить Bi (V) от НВФ кислорода, актуален в связи с необходимостью исследовать механизм и природу возникновения ВТСП в сложных оксидах.

Экспериментальная часть

Методики получения исходных оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ подробно изложены в работах [36 – 38]. Использовали пероксид BaO_2 (Acros Organics) с содержанием основного вещества 95 % масс. и 35 %-ный раствор H_2O_2 (ГОСТ 177–88), определив в них точное количество пероксидного кислорода перманганатометрическим титрованием [43]. Органические реагенты готовили в соответствии с работой [37]. Реагенты для химических тестов приготовлены аналогично [44]. Методики потенциометрических измерений и потенциометрического титрования (ПТ) подробно изложены в работах [36, 37]. Для выполнения измерений использовали иономер «И-135М.1» с платиновым индикаторным электродом марки «ЭПВ-1» и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения марки «ЭВЛ-1М3.1». Пределы обнаружения Bi (V) определяли аналогично работе [37].

Для эталонных образцов $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$ (ч) и NaBiO_3 (чда), содержащих Bi (V), два метода — йодометрическое (ИТ) и обратное перманганатометрическое титрование [45] — дали согласующиеся значения средней СО висмута $\bar{\text{Bi}}$, составившие 4,09(2) и 5,00(2) соответственно. Максимально окисленный KBiO_3 синтезирован при кипячении NaBiO_3 ($\bar{\text{Bi}} = 5,0$) в ~10 М растворе КОН (хч) в результате реакции обмена:



Картина РД полученного продукта соответствует кубическому пироксиду с параметром $a = 10,031(2)$ Å. По данным ХА $\bar{\text{Bi}} = 4,98$. Эталонами Bi (III) служили Bi_2O_3 (хч) и в отдельных случаях — хлорид BiCl_3 (хч).

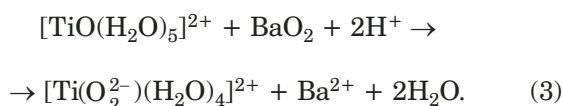
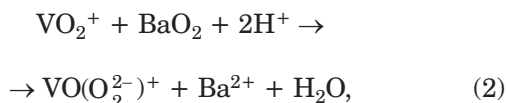
Обсуждение результатов

Пероксокомплексы переходных 3d-металлов. Для обнаружения пероксидного кислорода использовали известные реакции с ионами переходных 3d-металлов (титана, ванадия и хрома), способными образовывать окрашенные пероксокомплексы [39, 46]. Реакции образования цвет-

ных пероксокомплексов Ti (IV), V (V) и Cr (VI) являются специфичными для обнаружения ионов O_2^{2-} .

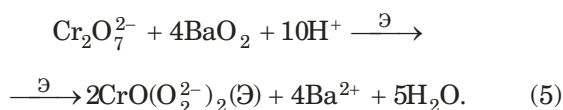
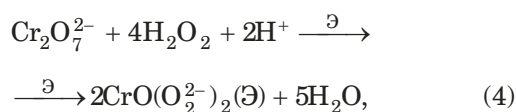
0,1 М раствор NH_4VO_3 готовили с добавлением H_2SO_4 или $HClO_4$ до концентрации ~ 3 моль/л. Использовали ~ 4 мМ раствор $K_2Cr_2O_7$. Сульфат титана (IV) получали длительным кипячением TiO_2 в концентрированной H_2SO_4 на песчаной бане. Все реактивы имели квалификацию хч.

Для поиска пероксидного кислорода оксиды $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ непосредственно обрабатывали растворами солей V (V) и Ti (IV) — в этом случае происходило кислотное вскрытие образцов, поскольку реагенты содержали кислоты. Параллельно аналогичным образом обрабатывали BaO_2 . Красные пероксокомплексы ванадия (V) ($VO(O_2)^+$ или $VO(O_2)(H_2O)_4^+$) и желто-оранжевые — титана (IV) ($[Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ti(H_2O)_x(O_2)(OH)^+]$ [39]) образовались только из пероксида:

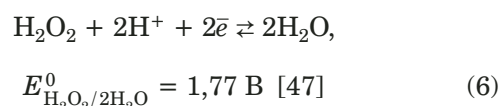


Действие на исследуемые образцы сульфата Ti (IV) в концентрированной H_2SO_4 приводит к образованию сульфатов бария, висмута (III), калия. Собственная интенсивная темно-коричневая ($BaBiO_3$, $Bi_2O_{4,09}$) или светло-коричневая ($NaBiO_3$) окраска оксидов вызывает определенные трудности при проведении реакции, но поскольку пероксидный комплекс $[Ti(O_2^{2-})(H_2O)_4]^{2+}$ хорошо растворим, аналитическим признаком служит окрашивание в желто-оранжевый цвет жидкой фазы после седиментации нерастворившейся части оксида в смеси с сульфатами.

Кислотное вскрытие всех исследуемых образцов в 1 М $HClO_4$ (хч) в присутствии ~ 4 мМ раствора $K_2Cr_2O_7$ под слоем этилацетата (Э) (чда) показало окрашивание органической фазы в синий цвет только в случае пероксидов H_2O_2 и BaO_2 . Это окрашивание обусловлено образованием пероксидного комплекса хрома — оксидпероксохрома (VI) $CrO(O_2)_2$, экстрагируемого Э [46]:



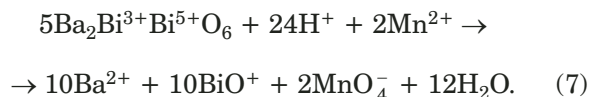
Таким образом, $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, как и эталонные оксиды $Bi_2O_{4,09}$ и $NaBiO_3$, в отличие от BaO_2 не образуют пероксокомплексы Ti (IV), V (V) и Cr (VI). Отсутствие последних с высокой вероятностью свидетельствует о том, что оксиды $BaBiO_3$, $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, $Bi_2O_{4,09}$ и $NaBiO_3$ не содержат в своем составе пероксидный дикислород. Кроме того, в исследуемых условиях (кислая среда) имеющийся в них окислитель не окисляет воду до H_2O_2 , который образовал бы окрашенный пероксокомплекс с солями Ti (IV), V (V) и Cr (VI). По всей вероятности, стандартные ОВ потенциалы для полуреакций с участием окислителя, присутствующего в оксидах, и для редокс-системы



близки по своим значениям, а значит, окисление воды термодинамически не разрешено.

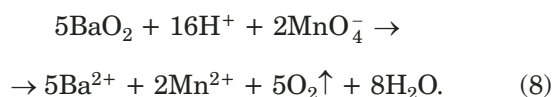
Идентификация Bi (V) и НВФ кислорода с использованием неорганических и органических редокс-систем

Редокс-системы Mn (VII)/Mn (II) и Mn (III)/Mn (II). Известно, что Bi (V) способен окислять в кислой среде Mn (II) до Mn (VII) [45]. Значение стандартного ОВ потенциала пары MnO_4^-/Mn^{2+} ($E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В [47]}$) характеризует перманганат-ион как сильный окислитель. Аналитическим признаком наличия Bi (V) в оксиде служит образование в кислой среде из практически бесцветных ионов Mn^{2+} фиолетовых перманганат-ионов MnO_4^- . Реактивом для обнаружения Bi (V) служил 0,01 М раствор $Mn(CH_3COO)_2$ (чда) в 4 М HNO_3 (хч). Положительные тесты дали оксиды $Bi_2O_{4,09}$, $NaBiO_3$, $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$:



Предел обнаружения составляет 8 мкг Bi (V).

В кислых растворах пероксиды не способны к окислению ионов Mn^{2+} ($E_{O_2/H_2O_2}^0 = 0,682 \text{ В [47]}$): наоборот, пероксиды окисляются перманганат-ионами MnO_4^- до газообразного кислорода:

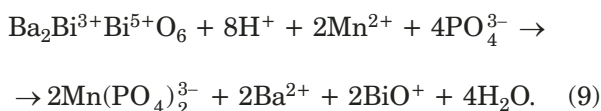


Исходя из того, что СО кислорода в других его НВФ (O_3 , O_2) имеет промежуточное значение между максимальной (+1/2) и минимальной (–2), можно прогнозировать аналогичное поведение

этих форм кислорода по отношению к редокс-системе $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Проявление восстановительных свойств O_3^- и O_2^- должно выражаться в их способности окисляться MnO_4^- -ионами, но не окислять Mn^{2+} . Вместе с тем методом ЭПР показано [48], что растворение KO_2 в 0,01 М растворе KMnO_4 в среде 0,5 М H_2SO_4 не сопровождается восстановлением перманганат-ионов, так как в спектре ЭПР отсутствует сигнал Mn^{2+} . Следовательно, в 0,5 М H_2SO_4 супероксид-ион O_2^- не образует пероксида H_2O_2 и не восстанавливает Mn (VII). О способности ионов O_3^- и O_2^- к окислению Mn^{2+} в кислых средах в литературе не сообщается.

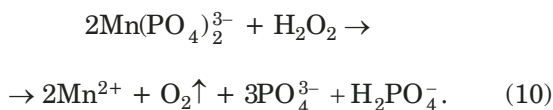
Таким образом, можно заключить, что поведение Bi (V) и НВФ кислорода (по крайней мере, в виде пероксид-ионов O_2^{2-}) по отношению к подкисленному раствору соли Mn (II) принципиально различно: Bi (V) в отличие от O_2^{2-} окисляет Mn (II) до MnO_4^- , что может быть использовано для его идентификации.

Другой реакцией, позволяющей различить Bi (V) и O_2^{2-} , является окисление висмутом соли Mn (II) до Mn (III) при нагревании в среде ортофосфорной кислоты с образованием фиолетового комплекса $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$:



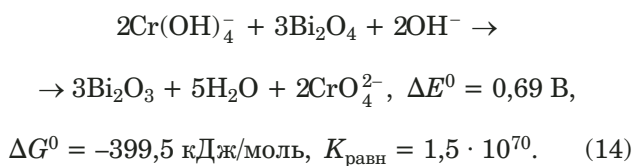
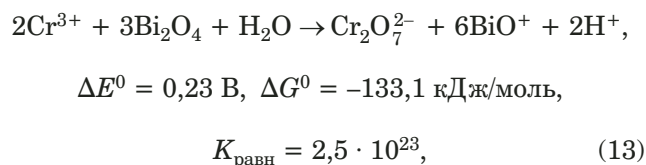
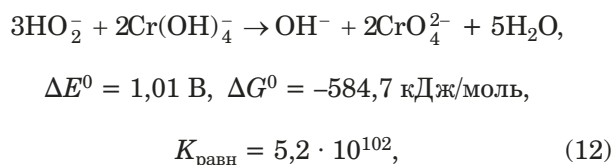
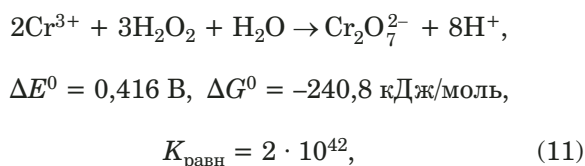
Редокс-система $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, так же как и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, характеризуется высоким значением стандартного ОБ потенциала $E^0_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$ [47]. В качестве реагента оптимален смешанный в равных объемах насыщенный раствор ацетата $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и концентрированная H_3PO_4 (хч). Образованию комплекса способствует нагревание раствора. Реакция не обладает высокой чувствительностью, поскольку полного растворения образцов не происходит по причине образования малорастворимых фосфатов.

В случае пероксидов BaO_2 и H_2O_2 фиолетовый комплекс $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ не образуется, напротив, дифосфатомарганец (III) восстанавливается пероксид-ионами до Mn (II):



Редокс-система Cr (VI)/Cr (III). Направление многих ОБ реакций зависит от условий их проведения, в частности, от pH среды. Окисление Cr^{3+} в зависимости от среды имеет свои особенности. В соответствии со значениями стандартных ОБ

потенциалов $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = 1,77 \text{ В}$, $E^0_{\text{Bi}_2\text{O}_4/2\text{BiO}^+} = 1,593 \text{ В}$ и $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,36 \text{ В}$ в кислой среде и $E^0_{\text{HO}_2^-/3\text{OH}^-} = 0,867 \text{ В}$, $E^0_{\text{Bi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3} = 0,56 \text{ В}$ и $E^0_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_4^-} = -0,13 \text{ В}$ [47] в щелочной среде в стандартных условиях термодинамически разрешены процессы окисления Cr (III) до Cr (VI) как пероксидами, так и Bi (V) в соответствии с реакциями:

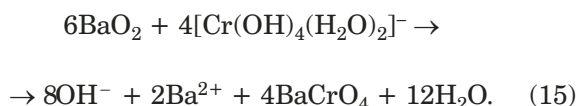


Экспериментально подтверждается, что в щелочной среде пероксиды окисляют Cr (III) до Cr (VI) [49]. Об окислении в аналогичных условиях Cr (III) висмутом (V) в литературе не сообщается.

В кислой среде пероксиды не окисляют Cr (III) до Cr (VI), наоборот, в работе [50] 30 % H_2O_2 использовали для восстановления возможной примеси Cr (VI) в растворе CrCl_3 в среде 0,1 М HClO_4 . Согласно работе [49] Cr^{3+} окисляется NaBiO_3 до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в 2,5 М H_2SO_4 при кипячении. Предстояло выяснить, какой из факторов — наличие высокого содержания Bi (V) в оксиде, концентрации Cr (III) и кислоты в растворе или температура — является определяющим для окисления Cr (III) до Cr (VI). Экспериментально установлено, что при комнатной температуре оксиды $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$ и BaBiO_3 не окисляют Cr (III) в области концентраций 0,8 – 25 ммоль/л в среде 0,5 – 1 М HCl . При кипячении 5 – 25 ммоль/л растворов Cr (III) в 1 М HCl в течение 0,5 ч наиболее чувствительной реакцией с дифенилкарбазидом (чда) [51] обнаруживаются ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Дифенилкарбазид использовали в виде 1 %-ного спиртового раствора.

Реагент для окисления в щелочной среде готовили обработкой раствора соли Cr^{3+} избытком щелочи ($[\text{OH}^-] \approx 1$ моль/л) с образованием зеленого гидроксокомплекса $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Обнаружение продукта окисления — Cr (VI) — проводили в кислой среде при добавлении 1 М HClO_4 (хч) по реакции образования синего оксодипероксохрома (VI) $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$.

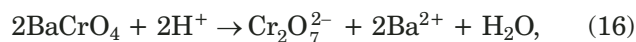
Пероксиды H_2O_2 и BaO_2 при комнатной температуре в щелочной среде окисляют $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ до CrO_4^{2-} :



Хромат-ионы в щелочных растворах в присутствии избытка пероксид-ионов могут образовывать анионный пероксокомплекс хрома (V) $\text{Cr}(\text{O}_2^{2-})_4^{3-}$ красного цвета [39]. Однако по результатам отдельно проведенных экспериментов в области концентраций $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3 - 11$ ммоль/л,

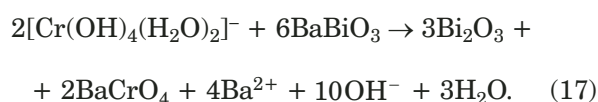
$[\text{OH}^-] = 0,5 - 6$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 - 1,5$ моль/л не удалось визуально обнаружить красный комплекс $\text{Cr}(\text{O}_2^{2-})_4^{3-}$: фильтраты сохраняли желтую окраску, свойственную CrO_4^{2-} .

При подкислении продуктов реакции (15) хромат BaCrO_4 растворяется с образованием в растворе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов:



дающих с избытком пероксида по реакции (5) синий $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$, экстрагируемый Э.

В щелочной среде оксиды $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$, NaBiO_3 , BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ окисляют аналогичным образом Cr (III) до Cr (VI):



В этом случае $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$ образуется только при добавлении 3 %-ного раствора H_2O_2 к подкисленному продукту реакции (17) с предвари-

Химические реакции оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и пероксида BaO_2 с различными реагентами при 20 °C
Chemical reactions of BaBiO_3 and $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ oxides and BaO_2 peroxide with different reagents at 20°C

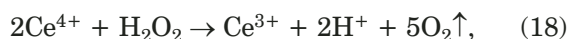
№ Реагент	Основной продукт реакции и аналитический признак		
	BaBiO_3	$\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$	BaO_2
1. H_2O	Не гидролизуются		H_2O_2^*
2. 1 М HCl	Cl_2^*		
3. 1 М HClO_4	O_2		
4. Ледяная CH_3COOH			
5. 1 М HClO_4 + люминол в присутствии гемина	Отсутствие люминесценции		Синяя люминесценция
6. Люминол в присутствии гемина			
7. Метилловый красный в 1 М HCl	Бесцветный		Малиновый
8. Арсеназо III в 1 М HCl			
9. Основание Арнольда в 2 М CH_3COOH	Сине-черный		Бесцветный
10. Дифениламин в конц. H_2SO_4			Голубой
11. <i>o</i> -Толидин в 1 М HCl	Желто-оранжевый		Светло-желтый
12. KI в 1 М HCl + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Желто-коричневый I_2 + BiI_6^{3-} Желто-оранжевый BiI_6^{3-}		Желто-коричневый I_2 Бесцветный I^-
13. NH_4VO_3 в 3 М HClO_4	Желтый $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$		Красный $\text{VO}(\text{O}_2^{2-})^+$
14. Ti (IV) в конц. H_2SO_4	Бесцветный Ti (IV)		Желтый $[\text{Ti}(\text{O}_2^{2-})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
15. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 1 М HClO_4 в присутствии Э	Оранжевый $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		Синий $\text{CrO}(\text{OO}_2^{2-})_2$ (Э)
16. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в ~7 М $\text{H}_3\text{PO}_4^{**}$	Фиолетовый $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$		Бесцветный Mn^{2+}
17. в 4 М HNO_3	Фиолетовый MnO_4^-		
18. KMnO_4 в 1 М HClO_4			
19. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в 2 М HNO_3 с арсеназо III	Желтый комплекс Ce^{4+} с арсеназо III		Зеленый комплекс Ce^{3+} с арсеназо III
20. CuCl_2 KIO_4 + KOH	Желто-коричневый ДПК (III)		Зеленый ДПК (II, III) $\rightarrow$ $\rightarrow$ синий ДПК (II)
21. K_2TeO_4 + KOH^{**}	Желто-коричневый ДТК (III)		Синий ДТК (II)

* Наличие Cl_2 и H_2O_2 доказано аналитическими тестами. ** При кипячении.

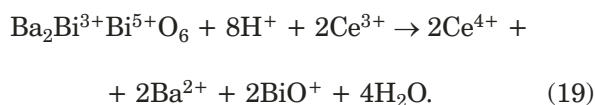
тельно внесенным слоем Э. Предел обнаружения Bi (V) составляет несколько мг.

Из проведенных экспериментов следует два вывода: 1) при наличии в оксидах $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$, NaBiO_3 , BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ одновременно Bi (V) и пероксидного кислорода в условиях проведения реакции сразу бы образовался синий комплекс без добавления H_2O_2 , следовательно, в этих оксидах окислитель только один — Bi (V); 2) с точки зрения окислительных свойств пероксиды и Bi (V) ведут себя одинаково по отношению к щелочному раствору, содержащему $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, окисляя его до хромат-ионов CrO_4^{2-} . Аналитическим признаком, позволяющим отличить пероксидный кислород от Bi (V), является образование в Э при подкислении продуктов реакции синего пероксокомплекса $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$. Присутствие Bi (V) в исследуемом оксиде можно обнаружить по появлению синего окрашивания слоя Э только при добавлении H_2O_2 .

Редокс-система Ce (IV)/Ce (III). Поведение редокс-системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,72 \text{ В}$ [47]) аналогично $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: ионы в максимальной СО (Ce^{4+}) восстанавливаются пероксидами:



что сопровождается обесцвечиванием желтой окраски ионов Ce^{4+} и выделением кислорода. В стандартных условиях эта реакция термодинамически разрешена и имеет аналитическое применение [49]. Оксиды, содержащие Bi (V), наоборот, окисляют Ce^{3+} в Ce^{4+} в кислой среде:



Ce^{4+} идентифицировали по собственной желтой окраске или хроматографически на бумаге с арсеназо III (чда): в центре — желтое пятно, обусловленное Ce^{4+} , в окружении зеленого (Ce^{3+}) и пурпурного (цвет арсеназо III в кислой среде). Арсеназо III использовали в виде 0,1 %-ного водного раствора. Проведению реакции не мешают ионы, образующиеся при растворении исследуемых оксидов в кислоте.

Реактив представляет собой 0,1 М раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, приготовленный из кристаллического гексагидрата (хч) и подкисленный для подавления гидролиза HNO_3 такой же квалификации. Твердый оксид на хроматографической бумаге обрабатывали растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 2 М HNO_3 , затем арсеназо III. При этом желтое пятно образуется в центре зеленого пятна (комплекс Ce (III) с арсеназо III).

Редокс-система Cu (III)/Cu (II). В работе [36] дано физико-химическое обоснование приме-

нения системы Cu (III)/Cu (II) для идентификации в оксидах Bi (V) и пероксидного дикислорода. Методами спектрофотометрии, потенциометрии и потенциометрического титрования показано, что оксиды $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$, NaBiO_3 , BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($n = 1 - 3$, $m = 1, 3 - 5$), в отличие от пероксидов (BaO_2 и H_2O_2) и оксида Bi_2O_3 , в щелочной среде в присутствии KIO_4 (хч) при комнатной температуре и K_2TeO_4 (чда) при кипячении окисляют Cu (II) до комплексных диперйодатокупрат (III)- и дителлуратокупрат (III)-ионов ($\text{Cu}(\text{IO}_6)^{7-}_2$ — ДПК (III) и $\text{Cu}(\text{TeO}_6)^{9-}_2$ — ДТК (III) соответственно), имеющих желто-коричневый цвет. Комплексные ДПК (II) и ДТК (II), содержащие только Cu (II), имеют синий цвет, а «смешанно-валентный» ДПК (II, III) — зеленый. Предел обнаружения Bi (V) по реакции с раствором перйодата составляет 6 мкг, с раствором теллурата — несколько мг [36].

Органические редокс-системы. В работе [37] предложен ряд органических реагентов для идентификации в оксидах Bi (V) и пероксидного дикислорода. Органические реагенты, как правило, имеют высокую чувствительность к неорганическим ионам. Так, каталитическое хемилюминесцентное окисление люминола (чда) (гидразида 3-аминофталевой кислоты) пероксидом H_2O_2 в присутствии гемина (ч) считается [52] одной из наиболее чувствительных реакций ($c_{\min} = 0,012 \text{ мкг}$).

Установлено, что Bi (V), в отличие от O_2^{2-} , окисляет основание Арнольда, растворы метилового красного, хромазуrolа, арсеназо III, индигокрамина и торона в кислой среде, обесцвечивая их, а значит, эти реагенты можно использовать в тест-методах для идентификации Bi (V) и O_2^{2-} . Предел обнаружения Bi (V) с основанием Арнольда — 0,1 мкг, метиловым красным — 6 мкг, торона — 55 мкг и индигокармином — 85 мкг.

Поиск НВФ кислорода в продуктах гидролиза и кислотного растворения оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$

Реакции гидролиза оксидов бария-висмута и сверхпроводящих $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ важны для поиска НВФ кислорода. Гидролиз оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ детально исследован в работе [53], в которой с использованием потенциометрии и химических методов анализа установлено принципиально разное поведение оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 3, 4, 5$) и пероксида BaO_2 при обработке их водой.

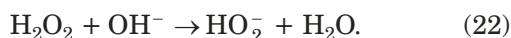
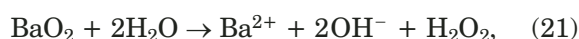
Поиск НВФ кислорода проводили в продуктах, полученных при обработке оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ в различных средах: в прокипяченной воде, щелочах (0,25 – 5 М КОН) и кислотах (1 М HCl и HClO_4 , ледяная уксусная кислота

(хч)) как в присутствии борной кислоты (хч) (в этом случае растворы содержали 0,5 моль/л H_3BO_3), так и без таковой. Борная кислота легко образует пероксоболаты, и таким образом происходит «улавливание» H_2O_2 :



Поскольку при наличии в исследуемых оксидах пероксид-ионов последние могут быть «потеряны» в процессе вскрытия проб, требуется создать условия, препятствующие этому. Для пероксидов таковыми являются щелочные среды. Так, по данным [42, с. 337] для определения Na_2O_2 и других пероксидов наилучшие результаты получены при вскрытии образцов в 30 %-ном NaOH .

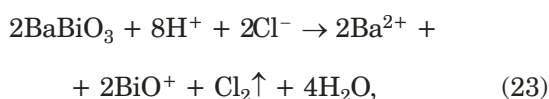
Как показывают потенциометрические измерения (рис. 1), в 0,25 М KOH потенциал платинового электрода в процессе растворения оксида BaBiO_3 не меняется во времени (кривая 2), а при растворении BaO_2 — резко снижается (кривая 5). Момент введения в раствор оксидов и пероксида показан стрелкой. Снижение ЭДС используемой электродной системы обусловлено образованием в растворе сильного восстановителя — HO_2^- [39, 47]:



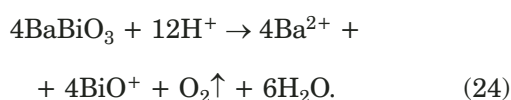
Аналогичная картина наблюдается при замене KOH щелочным раствором тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (хч), который с пероксид-ионами образует пероксоболат по реакции (20).

Потенциометрические измерения, выполненные в процессе обработки BaBiO_3 и BaO_2 1 М HCl , показывают неидентичность ОВ свойств продуктов растворения: взаимодействие BaBiO_3 с HCl сопровождается повышением, а пероксида — снижением ЭДС (рис. 2).

В процессе растворения BaBiO_3 наблюдается увеличение ЭДС на ~230 мВ (см. рис. 2, кривая 2). Измеряемый при этом смешанный потенциал является суммой определяемых продуктами растворения потенциалов: в первую очередь — Cl_2



и, возможно, O_2



Кислород обнаружен при растворении BaBiO_3 в 5 М HCl [54].

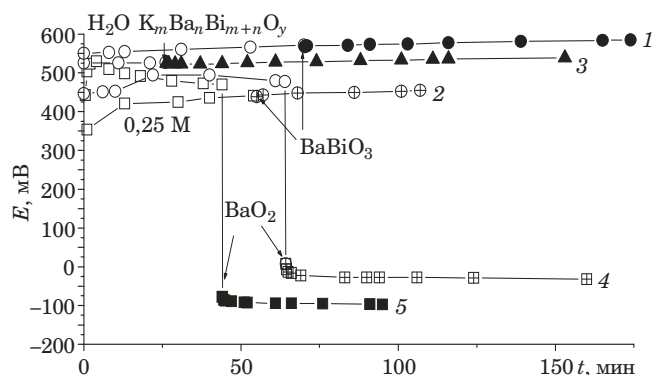


Рис. 1. Изменение потенциала платинового электрода во времени в процессе обработки оксидов BaBiO_3 (1, 2), $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ (3) и пероксида BaO_2 (4, 5) прокипяченной дистиллированной водой (1, 3, 4) и 0,25 М KOH (2, 5) в атмосфере аргона: концентрации бария (в расчете на полную растворимость) — 6,25 (1), 15,6 (2), 1 (3), 16,7 (4) и 12,5 ммоль/л (5)

Fig. 1. Time dependence of Pt electrode potential upon treatment of BaBiO_3 (1, 2), $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ (3) oxides and BaO_2 (4, 5) peroxide with boiled distilled water (1, 3, 4) and 0.25 M KOH (2, 5) in argon atmosphere: barium concentrations (for complete solubility) are 6.25 (1), 15.6 (2), 1 (3), 16.7 (4) and 12.5 mM (5)

При растворении BaO_2 в 1 М HCl величина падения ЭДС растет с увеличением количества пероксида. В потенциалоопределяющей реакции участвует продукт растворения BaO_2 — H_2O_2 , для которого в стандартных условиях $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0,682 \text{ В}$ [47]. Обнаружено, что процесс растворения BaO_2 в 1 М растворах HClO_4 и HCl сопровождается снижением ЭДС независимо от ОВ свойств аниона кислоты (ClO_4^- — окислитель, Cl^- — восстановитель), следовательно, по всей вероятности, анионы не участвуют в потенциалоопределяющей реакции.

Снижение ЭДС при растворении BaO_2 наблюдается как в щелочной среде (см. рис. 1, кривая 5), так и в кислой (см. рис. 2, кривая 1).

Примечательно, что в исследованных условиях пероксид не окисляет хлорид-ионы, так как в этом случае наблюдалось бы повышение ЭДС (для редокс-пары $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,3583 \text{ В}$ [47]). Отсутствие Cl_2 в продуктах растворения BaO_2 в 1 М HCl подтверждают выполненные тесты — раствор не окисляет *o*-толидин, но окисляет дифениламин, а с Ti (IV) образует желтый пероксокомплекс. Для термодинамически разрешенного в стандартных условиях окисления хлорид-ионов пероксидом по реакции:



$$(\Delta G^0 = -130,9 \text{ кДж/моль}, K_{\text{равн}} = 8,9 \cdot 10^{22}), \quad (25)$$

по всей вероятности, низка концентрация пероксида.

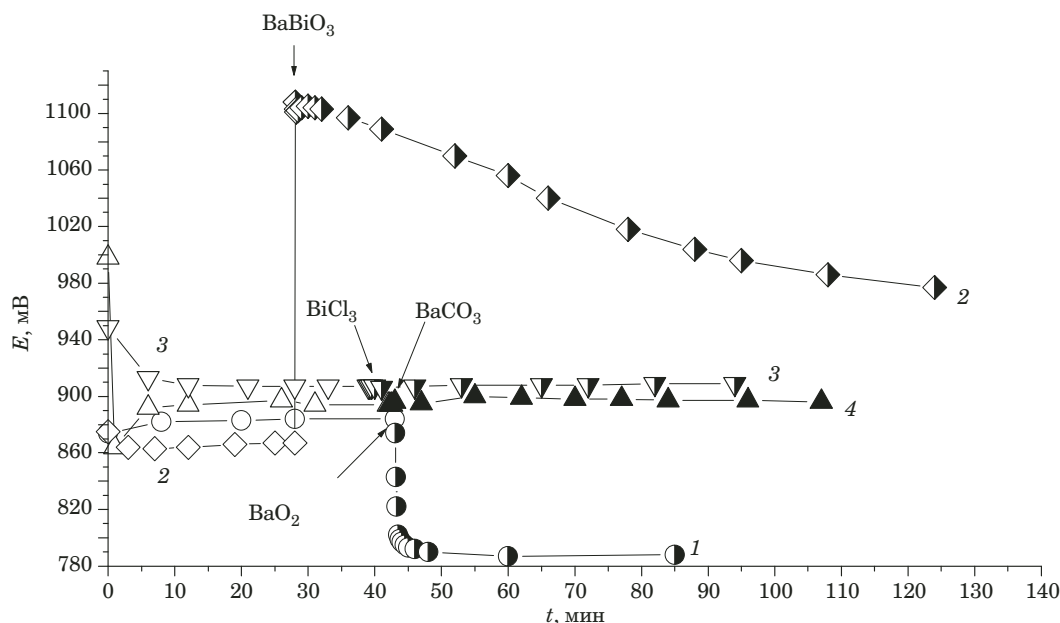


Рис. 2. Изменение потенциала платинового электрода во времени в процессе растворения BaO_2 (1), BaBiO_3 (2), BiCl_3 (3) и BaCO_3 (4) в 1 М НСl в атмосфере аргона: концентрация бария в полученных растворах — 1,25 (1, 4) и 2,5 ммоль/л (2), висмута — 2,5 ммоль/л (2, 3)

Fig. 2. Time dependence of Pt electrode potential during the dissolution of BaO_2 (1), BaBiO_3 (2), BiCl_3 (3) and BaCO_3 (4) in 1 M HCl in argon atmosphere: concentrations of barium in the obtained solutions are 1.25 (1, 4) and 2.5 mM, of bismuth — 2.5 mM (2, 3)

Растворение BaCO_3 и BiCl_3 в 1 М НСl при аналогичных условиях и таких же содержаниях бария и висмута, что в используемой навеске BaBiO_3 , не сопровождается изменением ЭДС (см. рис. 2, кривые 3 и 4), следовательно, в процессе растворения не образуются окислители или восстановители, способные увеличить или снизить ЭДС. Несмотря на увеличение ионной силы раствора за счет образования ионов Ba^{2+} , Bi^{3+} (BiCl_4^-), ЭДС остается неизменной.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено принципиально разное поведение оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и пероксида (BaO_2) в реакциях гидролиза и кислотного растворения. В продуктах, полученных при обработке оксидов водой, щелочью и кислотами с добавлением и без добавления H_3VO_3 , цветные пероксокомплексы с солями ванадия (V) и титана (IV) не обнаружены. Тесты на пероксиды с люминолом и дифениламинол также отрицательны. Проведенные эксперименты показывают отсутствие пероксид-ионов в исследованных продуктах, что с высокой вероятностью свидетельствует об отсутствии НВФ кислорода в виде пероксид- и супероксид-ионов в структуре исследованных оксидов.

В рамках химического подхода, разработанного в настоящей работе для решения одной из фундаментальных проблем ВТСП — кислородной нестехиометрии и ВС кислорода и элементов переменной валентности — найден ряд реагентов, позволяющих идентифицировать висмут в

максимальной СО и НВФ кислорода в оксидах BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ (таблица). Эта проблема актуальна, поскольку на сегодняшний день не решена.

Несмотря на незначительную разницу в значениях стандартных ОВ потенциалов (например, $E_{\text{NaBiO}_3/\text{BiO}^+}^0 > 1,8 \text{ В}$ и $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,77 \text{ В}$ [47]), Bi(V) все-таки оказывается более сильным окислителем, чем H_2O_2 , что проявляется в реакциях как с органическими реагентами, так и с Mn(II) , Ce(III) (см. таблицу). По всей вероятности, значения реальных и стандартных значений ОВ потенциалов будут существенно различаться.

Дополнительное доказательство отсутствия НВФ кислорода в BaBiO_3 получено методом ПТ в работе [38], где показано отсутствие восстановительных свойств, т.е. неспособность BaBiO_3 восстанавливать сильный окислитель ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) в кислой среде. Аналогичным образом выполнено ПТ растворов, полученных при растворении в системе $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сверхпроводящих кристаллов $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и для сравнения — оксида $\text{KBiO}_{2,99}$. Результаты ПТ представлены на рис. 3.

Средний объем титранта в конечной точке титрования растворов, полученных из $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и $\text{KBiO}_{2,99}$, и двух холостых титрований составил $V_{\text{с.м}} = 2,93(3) \text{ мл}$. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии восста-

новителей в оксидах $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ и $KBiO_{2.99}$, способных окисляться дихроматом в 1 М HCl. В противном случае на кривых ПТ наблюдалось бы уменьшение объема титранта до значений $V_{с.м} < 2,93(3)$ мл. Поведение оксидов $BaBiO_3$, $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ и $KBiO_{2.99}$ в процессе растворения в системе HCl – $K_2Cr_2O_7$ ([38] и рис. 3) одно-типно.

Таким образом, отсутствие у сверхпроводящих оксидов $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, так же как и у $BaBiO_3$ [38], восстановительных свойств означает, что в их структурах нет ионов висмута с $CO < +3$ и кислорода в НВФ в виде O_2^{2-} , $O_2^{2-}(O^-)$ и O_3^- , обладающих свойствами и окислителя, и восстановителя.

Заключение

Сравнение поведения оксидов (Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , $NaBiO_3$, $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$) и пероксидов (BaO_2 и H_2O_2) в ОВ реакциях позволяет сделать вывод о присутствии в исследуемых оксидах единственного окислителя — Bi (V). Экспериментально наблюдаемое поведение оксидов в ОВ реакциях с реагентами-восстановителями (солями Mn (II), Cr (III), Cu (II), Ce (III), основанием Арнольда, метиловым красным, хромазуролом S, арсеназо III, индигокармином, тороном) обусловлено наличием в их структурах Bi (V), демонстрирующего более сильные окислительные свойства, чем пероксидный дикислород.

С помощью химических тестов и потенциометрии пероксид-ионы не обнаружены в $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, а также в продуктах, полученных при обработке оксидов водой, щелочью и кислотами, что с высокой вероятностью свидетельствует об отсутствии НВФ кислорода, по крайней мере, в виде пероксид-ионов в структурах исследованных оксидов.

Согласно данным, полученным методом ПТ в работе [38] для $BaBiO_3$ и в настоящей работе для $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, восстановительные свойства не обнаружены, что доказывает отсутствие в структурах исследованных оксидов не только НВФ кислорода O_2^{2-} , $O_2^{2-}(O^-)$ и O_3^- , но и висмута в $CO < +3$. Выполненное исследование подтверждает правильность структурной модели $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ [2], в которой упорядочены ионы одного и того же элемента в двух СО. Модели волн зарядовой плотности в $BaBiO_3$, основанные на диспропорционировании кислорода [16, 55], не подтверждаются разработанной в настоящей работе системой аналитических тестов.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

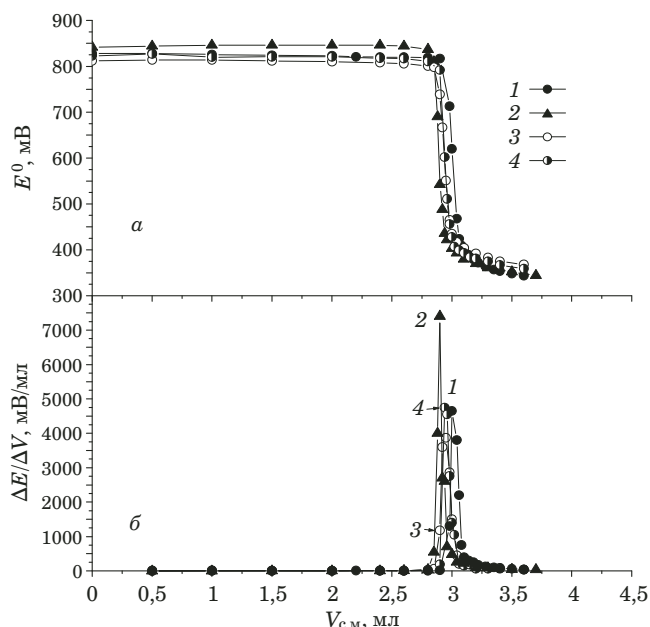


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ПТ солью Мора 2,0 мл раствора дихромата калия с $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,03061$ моль/л после растворения в нем сверхпроводящих кристаллов $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ (1) и оксида $KBiO_{2.99}$ (2) в присутствии HCl (~0,66 моль/л) с добавлением H_3PO_4 (~2,4 моль/л) (кривые холостого титрования (3, 4) получены при титровании $K_2Cr_2O_7$ в аналогичных условиях: 3 — без нагревания раствора, 4 — после кипячения на водяной бане)

Fig. 3. Integral (a) and differential (b) PT curves for 2.0 ml potassium dichromate solution with $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.03061$ M with Mohr's salt after dissolution of superconducting $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ crystals (1) and $KBiO_{2.99}$ oxide (2) in the presence of HCl (~0.66 M) added with H_3PO_4 (~2.4 M) for PT (curves of blank titration (3, 4) are obtained in titrating $K_2Cr_2O_7$ under similar conditions: 3 — without heating of the solution, 4 — after boiling in a water bath)

ЛИТЕРАТУРА

1. Von Sholder R., Ganter K.-W., Gläser H., Merz G. Über Alkali- und Erdalkalioxobismutate(V) / Z. Anorg. Allg. Chem. 1963. Bd. 319. S. 375 – 386. DOI: 10.1002/zaac.19633190518.
2. Cox D. E., Sleight A. W. Crystal structure of $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ / Solid State Commun. 1976. Vol. 19. N 10. P. 969 – 973. DOI: 10.1016/0038-1098(76)90632-3.
3. Lobo R. P. S. M., Gervais F. Bismuth disproportionation in $BaBiO_3$ studied by infrared and visible reflectance spectra / Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. N 18. P. 13294. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.13294.
4. Yan B., Jansen M., Felser C. A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor $BaBiO_3$ / Nature Phys. 2013. Vol. 9. P. 709. DOI: 10.1038/NPHYS2762.
5. Фесенко Е. Г., Шуваева Е. Т., Гольцов Ю. И. Исследование фазового перехода в $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ / Кристаллография. 1972. Т. 17. № 1. С. 419 – 420.
6. Tang J., Zou Z., Ye J. Efficient photocatalysis on $BaBiO_3$ driven by visible light / J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. N 34. P. 12779. DOI: 10.1021/jp073344l.
7. Lakshminarasimhan N., Park Y., Choi W. Role of valency ordering on the visible light photocatalytic activity of $BaBi_{0.5}Bi_{0.5}O_3$ / Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 452. N 4 – 6. P. 264. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.12.050.

8. Hatakeyama T., Takeda S., Ishikawa F., et al. Photocatalytic activities of Ba_2RBiO_6 (R = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) under visible light irradiation / *J. Ceram. Soc. Jap.* 2010. Vol. 118. Issue 1374. P. 91 – 95. DOI: 10.2109/jcersj2.118.91.
9. Huerta-Flores A.-M., Sanchez-Martinez D., Hernandez-Romero M.-R., et al. Visible-light-driven BaBiO_3 perovskite photocatalysts: Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems / *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2019. Vol. 368. P. 70 – 77. DOI: 10.1016/j.jphotocem.2018.09.025.
10. Li H., Zhao Q., Liu B.-M., et al. Transformation of Perovskite BaBiO_3 into Layered $\text{BaBiO}_{2.5}$ Crystals Featuring Unusual Chemical Bonding and Luminescence / *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 8875 – 8882. DOI: 10.1002/chem.201801257.
11. Dissanayake D., Kharas K. C. C., Lunsford J. H., Rosynek M. P. Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ba – Pb, Ba – Bi, and Ba – Sn Perovskites / *J. Catalysis*. 1993. Vol. 139. N 2. P. 652 – 663. DOI: 10.1006/jcat.1993.1057.
12. Schneemeyer L. F., Thomas J. K., Siegrist T., et al. Growth and structural characterization of superconducting single crystals $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Nature*. 1988. Vol. 335. P. 421 – 423. DOI: 10.1038/335421a0.
13. Климова Л. А., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. О существовании дискретного ряда сверхпроводящих фаз $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ / *Журн. неорг. химии*. 2001. Т. 46. № 5. С. 715 – 726.
14. Климова Л. А., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. Фазовые соотношения в системе Ba–Bi–O (20 – 80 мол. % $\text{BiO}_{1.5}$) при $P(\text{O}_2) = 0,01, 0,21$ и 1 атм / *Журн. неорг. химии*. 1999. Т. 44. № 12. С. 2081 – 2098.
15. Shen Z.-X., Lindberg P. A. P., Wells B. O., et al. Photoemission study of monoclinic BaBiO_3 / *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. N 10. P. 6912 – 6918. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.6912.
16. Hegde M. S., Barboux P., Chang C. C., et al. Electronic structure of high- T_c $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ by x-ray photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 39. N 7. P. 4752 – 4755. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4752.
17. Jeon Y., Liang G., Chen J., et al. BaBiO_3 and the effect of potassium substitution using photoemission / *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. N 7. P. 4066 – 4071. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.4066.
18. Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., et al. Valence states of $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) studied by photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. N 9. P. 5196 – 5201. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.5196.
19. Zhao L., Zhang J. Bi and O valences in Ba–K–Bi–O, Ba–K–M–Bi–O (M = Rb, La, Eu, In, Tl and Pb) and the related compounds / *Solid State Commun.* 1994. Vol. 90. N 10. P. 709 – 712. DOI: 10.1016/0038-1098(94)90190-2.
20. Майер Б., Нойманн М., Постников А. В. и др. Валентные спектры и электронная структура перовскитов / *Журн. неорг. химии*. 1999. Т. 44. № 12. С. 2035 – 2044.
21. Khan Y., Nahm K., Rosenberg M., Wilner H. Superconductivity and semiconductor-metal phase transition in the system the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Phys. Status Solid. A*. 1977. Vol. 39. P. 79 – 88. DOI: 10.1002/pssa.2210390108.
22. Uchida S., Tajima S., Masaki A., et al. Infrared Phonons in Semiconducting Phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985. Vol. 54. N 11. P. 4395 – 4409. DOI: 10.1143/JPSJ.54.4395.
23. Heald S. M., DiMarzio D., Croft M., et al. X-ray-absorption study of charge-density ordering in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. N 13. P. 8828 – 8833. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.8828.
24. Salem-Sugui S., Alp E. E., Mini S. M., et al. Determination of the local structure in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ by x-ray-absorption spectroscopy / *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. N 7. P. 5511 – 5515. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.5511.
25. Balzarotti A., Menuschenkov A. P., Motta N., Purans J. EXAFS of the superconducting oxide $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Solid State Commun.* 1984. Vol. 49. N 9. P. 887 – 890. DOI: 10.1016/0038-1098(84)90447-2.
26. Менушенков А. П. Локальные особенности кристаллической и электронной структур сверхпроводящих оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ – $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Поверхность*. 1999. № 12. С. 56 – 70.
27. Nakamura T., Kose S., Sata T. Paramagnetism and superconductivity in a triclinic perovskite BaBiO_3 / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1971. Vol. 31. P. 1284. DOI: 10.1143/JPSJ.31.1284.
28. Uemura Y. J., Sternlieb B. J., Cox D. E., et al. Absence of magnetic order in (Ba, K) BiO_3 / *Nature*. 1988. Vol. 335. P. 151 – 152. DOI: 10.1038/335151a0.
29. Misra S. K., Andronenko S. I., Andronenko R. R., Mezenteva L. P. Synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ceramic specimens: electron paramagnetic resonance and microwave absorption / *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. P. 9442 – 9447. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.9442.
30. Savosta M. M., Doroshev V. D., Borodin V. A., et al. Nuclear quadrupole resonance of barium in BaBiO_3 and BaPbO_3 / *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63. 184106. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.184106.
31. Chaillout C., Santora A., Remeika J. P., et al. Bismuth valence order-disorder study in BaBiO_3 by powder neutron diffraction / *Solid State Commun.* 1988. Vol. 65. N 11. P. 1363 – 1369. DOI: 10.1016/0038-1098(88)90094.
32. Kim B. J., Kim Y. C., Kim H.-T., et al. EXAFS observation of two distinct Bi–O distances below T_c for a $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ single crystal / *Physica C*. 2003. Vol. 392 – 396. P. 286 – 290. DOI: 10.1016/S0921-4534(03)00935-3.
33. Harwig H. A., Gerards A. G. The polymorphism of bismuth sesquioxide / *Termochim. Acta*. 1979. Vol. 28. N 1. P. 121 – 131. DOI: 10.1016/0040-6031(79)87011-2.
34. Климова Л. А., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. О термической устойчивости оксида Bi_2O_3 / *Журн. неорг. химии*. 2007. Т. 52. № 12. С. 1937 – 1945.
35. Jorgensen C. K. Chemical Effects on Inner Shells Studied by Photo-Electron Spectrometry / *Theor. Chim. Acta*. 1972. Vol. 24. N 2 – 3. P. 241 – 250. DOI: 10.1007/BF00641404.
36. Барковский Н. В. Физико-химическое обоснование применения редокс-системы Cu (III)/Cu (II) для идентификации Bi (V) и O_2^{2-} в оксидах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O / *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 2. С. 127 – 134. DOI: 10.7868/S0044450213120025.
37. Барковский Н. В. Органические реагенты для идентификации Bi (V) и O_2^{2-} в оксидах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O тест-методами / *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1171 – 1178. DOI: 10.7868/S0044450215090030.
38. Барковский Н. В. Аналитическое применение редокс-системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ для поиска необычных валентных форм кислорода в оксиде BaBiO_3 / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 2. С. 13 – 20.
39. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 2. — М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2008. — 670 с.
40. Kumada N., Kinomura N., Sleight A. W. Neutron powder diffraction refinement of ilmenite-type bismuth oxides: ABiO_3 (A = Na, Ag) / *Mat. Res. Bull.* 2000. Vol. 35. P. 2397 – 2402. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00453-0.
41. Retoux R., Studer F., Michel C., et al. Valence state for bismuth in the superconducting bismuth cuprates / *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. N 1. P. 193 – 199. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.193.
42. Kumada N., Kinomura N., Woodward P. M., Sleight A. W. Crystal Structure of Bi_2O_4 with $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ -Type Structure / *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 116. N 2. P. 281 – 285. DOI: 10.1006/jssc.1995.1214.
43. Кольтроф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Практическая часть. Методы окисления-восстановления. Т. 3. — М.: ГНТИХЛ, 1961. — 840 с.
44. Барковский Н. В. Возможности химических методов анализа для обнаружения Bi (V) и O^- в оксидах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O / *Труды 13-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-13. Ростов-на-Дону, 16 – 21 сентября 2010 г.* Т. 1. С. 58 – 62.
45. Скориков В. М., Шевчук А. В., Неяпина Н. И. О степени окисления висмута в $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ / *Журн. неорг. химии*. 1988. Т. 33. № 10. С. 2467 – 2470.

46. **Вольнов И. И.** Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. — М.: Наука, 1989. — 176 с.
47. **Турьян Я. И.** Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 248 с.
48. **Harris D., Vanderah T. A.** Failure to observe peroxide in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, La_2CuO_4 , and La_2NiO_4 by reaction with permanganate / *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. N 6. P. 1198 – 1201. DOI: 10.1021/ic00305a037.
49. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Т. 2. — М.: Химия, 1969. С. 1135.
50. **Rai D., Sass B. M., Moore D. A.** Chromium (III) Hydrolysis Constants and solubility of Chromium (III) Hydroxide / *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26. N 3. P. 345 – 349. DOI: 10.1021/ic00250a002.
51. **Лаврухина А. К., Юкина Л. В.** Аналитическая химия хрома. — М.: Наука, 1979. С. 42.
52. **Головина А. П., Левшин Л. В.** Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. — М.: Химия, 1978. С. 196.
53. **Барковский Н. В.** О гидролизе оксидов систем Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O / *Журн. общей химии.* 2016. Т. 86. № 8. С. 1244 – 1251.
54. **Taylor R. C., Plechaty M. M., Beach D. B.** Chemical determination hole location in the superconducting system $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ / *Mat. Res. Bull.* 1991. Vol. 26. P. 1185 – 1192. DOI: 10.1016/0025-5408(91)90125-6.
55. **Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др.** Фазовый переход диэлектрик-металл и сверхпроводимость в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *ЖЭТФ.* 1995. Т. 108. № 6(12). С. 2132 – 2146.
11. **Dissanayake D., Kharas K. C. C., Lunsford J. H., Rosynek M. P.** Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ba – Pb, Ba – Bi, and Ba – Sn Perovskites / *J. Catalysis.* 1993. Vol. 139. N 2. P. 652 – 663. DOI: 10.1006/jcat.1993.1057.
12. **Schneemeyer L. F., Thomas J. K., Siegrist T., et al.** Growth and structural characterization of superconducting single crystals $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Nature.* 1988. Vol. 335. P. 421 – 423. DOI: 10.1038/335421a0.
13. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., and Fedotov V. K.** On the Existence of a Discrete Series of $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ Superconducting Phases / *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001. Vol. 46. N 5. P. 628 – 638.
14. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., and Fedotov V. K.** Phase Relations in the Ba–Bi–O System between 20 and 80 mol % $\text{BiO}_{1.5}$ at $P(\text{O}_2) = 0.01, 0.21$, and 1 atm / *Russ. J. Inorg. Chem.* 1999. Vol. 44. N 12. P. 1974 – 1991.
15. **Shen Z.-X., Lindberg P. A. P., Wells B. O., et al.** Photoemission study of monoclinic BaBiO_3 / *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40. N 10. P. 6912 – 6918. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.6912.
16. **Hegde M. S., Barboux P., Chang C. C., et al.** Electronic structure of high- T_c $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ by x-ray photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 39. N 7. P. 4752 – 4755. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4752.
17. **Jeon Y., Liang G., Chen J., et al.** BaBiO_3 and the effect of potassium substitution using photoemission / *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41. N 7. P. 4066 – 4071. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.4066.
18. **Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., et al.** Valence states of $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) studied by photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. N 9. P. 5196 – 5201. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.5196.
19. **Zhao L., Zhang J.** Bi and O valences in Ba–K–Bi–O, Ba–K–M–Bi–O ($M = \text{Rb, La, Eu, In, Tl}$ and Pb) and the related compounds / *Solid State Commun.* 1994. Vol. 90. N 10. P. 709 – 712. DOI: 10.1016/0038-1098(94)90190-2.
20. **Mayer B., Nojmann M., Postnikov A. V., et al.** Valence ranges and electronic structure of perovskites / *Zh. Neorg. Khimii.* 1999. Vol. 44. N 12. P. 2035 – 2044 [in Russian].
21. **Khan Y., Nahm K., Rosenberg M., Wilner H.** Superconductivity and semiconductor-metal phase transition in the system the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Phys. Status Solid.* A. 1977. Vol. 39. P. 79 – 88. DOI: 10.1002/pssa.2210390108.
22. **Uchida S., Tajima S., Masaki A., et al.** Infrared Phonons in Semiconducting Phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985. Vol. 54. N 11. P. 4395 – 4409. DOI: 10.1143/JPSJ.54.4395.
23. **Heald S. M., DiMarzio D., Croft M., et al.** X-ray-absorption study of charge-density ordering in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40. N 13. P. 8828 – 8833. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.8828.
24. **Salem-Sugui S., Alp E. E., Mini S. M., et al.** Determination of the local structure in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ by x-ray-absorption spectroscopy / *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43. N 7. P. 5511 – 5515. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.5511.
25. **Balzarotti A., Menushenkov A. P., Motta N., Purans J.** EXAFS of the superconducting oxide $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Solid State Commun.* 1984. Vol. 49. N 9. P. 887 – 890. DOI: 10.1016/0038-1098(84)90447-2.
26. **Menushenkov A. P.** Local Electronic and Crystal Structure Peculiarities of the Superconducting Oxides $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ – $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Повърхност.* 1999. N 12. P. 56 – 70 [in Russian].
27. **Nakamura T., Kose S., Sata T.** Paramagnetism and superconductivity in a triclinic perovskite BaBiO_3 / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1971. Vol. 31. P. 1284. DOI: 10.1143/JPSJ.31.1284.
28. **Uemura Y. J., Sternlieb B. J., Cox D. E., et al.** Absence of magnetic order in $(\text{Ba, K})\text{BiO}_3$ / *Nature.* 1988. Vol. 335. P. 151 – 152. DOI: 10.1038/335151a0.
29. **Misra S. K., Andronenko S. I., Andronenko R. R., Mezenteva L. P.** Synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ceramic specimens: electron paramagnetic resonance and microwave absorption / *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. P. 9442 – 9447. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.9442.
30. **Savosta M. M., Doroshev V. D., Borodin V. A., et al.** Nuclear quadrupole resonance of barium in BaBiO_3 and

REFERENCES

1. **Von Sholder R., Ganter K.-W., Gläser H., Merz G.** Über Alkali- und Erdalkalioxisubmutate(V) / *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1963. Bd. 319. S. 375 – 386. DOI: 10.1002/zaac.19633190518.
2. **Cox D. E., Sleight A. W.** Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ / *Solid State Commun.* 1976. Vol. 19. N 10. P. 969 – 973. DOI: 10.1016/0038-1098(76)90632-3.
3. **Lobo R. P. S. M., Gervais F.** Bismuth disproportionation in BaBiO_3 studied by infrared and visible reflectance spectra / *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 52. N 18. P. 13294. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.13294.
4. **Yan B., Jansen M., Felser C.** A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor BaBiO_3 / *Nature Phys.* 2013. Vol. 9. P. 709. DOI: 10.1038/NPHYS2762.
5. **Fesenko E. G., Shuvaeva E. T., Goltsov Yu. I.** Research of phase transition in $\text{Ba}_2\text{Bi}^{5+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_6$ / *Kristallografiya.* 1972. Vol. 17. N 1. P. 419 – 420 [in Russian].
6. **Tang J., Zou Z., Ye J.** Efficient photocatalysis on BaBiO_3 driven by visible light / *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. N 34. P. 12779. DOI: 10.1021/jp073344l.
7. **Lakshminarasimhan N., Park Y., Choi W.** Role of valency ordering on the visible light photocatalytic activity of $\text{BaBi}_{0.5}^{3+}\text{Bi}_{0.5}^{5+}\text{O}_3$ / *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 452. N 4 – 6. P. 264. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.12.050.
8. **Hatakeyama T., Takeda S., Ishikawa F., et al.** Photocatalytic activities of Ba_2RBiO_6 ($R = \text{La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$) under visible light irradiation / *J. Ceram. Soc. Jap.* 2010. Vol. 118. Issue 1374. P. 91 – 95. DOI: 10.2109/jcersj.2.118.91.
9. **Huerta-Flores A.-M., Sanchez-Martinez D., Hernandez-Romero M.-R., et al.** Visible-light-driven BaBiO_3 perovskite photocatalysts: Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems / *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2019. Vol. 368. P. 70 – 77. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.09.025.
10. **Li H., Zhao Q., Liu B.-M., et al.** Transformation of Perovskite BaBiO_3 into Layered $\text{BaBiO}_{2.5}$ Crystals Featuring Unusual Chemical Bonding and Luminescence / *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 8875 – 8882. DOI: 10.1002/chem.201801257.

- BaPbO₃ / Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. 184106. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.184106.
31. **Chaillout C., Santora A., Remeika J. P., et al.** Bismuth valence order-disorder study in BaBiO₃ by powder neutron diffraction / Solid State Commun. 1988. Vol. 65. N 11. P. 1363 – 1369. DOI: 10.1016/0038-1098(88)90094.
32. **Kim B. J., Kim Y. C., Kim H.-T., et al.** EXAFS observation of two distinct Bi–O distances below T_c for a Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ single crystal / Physica C. 2003. Vol. 392 – 396. P. 286 – 290. DOI: 10.1016/S0921-4534(03)00935-3.
33. **Harwig H. A., Gerards A. G.** The polymorphism of bismuth sesquioxide / Termochim. Acta. 1979. Vol. 28. N 1. P. 121 – 131. DOI: 10.1016/0040-6031(79)87011-2.
34. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., and Fedotov V. K.** Thermal stability of Bi₂O₃ / Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. N 12. P. 1822 – 1829. DOI: 10.1134/S0036023607120030.
35. **Jorgensen C. K.** Chemical Effects on Inner Shells Studied by Photo-Electron Spectrometry / Theor. Chim. Acta. 1972. Vol. 24. N 2 – 3. P. 241 – 250. DOI: 10.1007/BF00641404.
36. **Barkovskii N. V.** Physicochemical Basics for Using Redox Cu (III) – Cu (II) System for the Identification of Bi (V) and O₂²⁻ in Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O Oxides / J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69. N 2. P. 116 – 122. DOI: 10.1134/S1061934813120022.
37. **Barkovskii N. V.** Organic Reagents for the Identification of Bi (V) and O₂²⁻ in Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O Oxides Using Field Test Methods / J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70. N 11. P. 1346 – 1353. DOI: 10.1134/S1061934815090038.
38. **Barkovskii N. V.** Analytical Application of Cr₂O₇²⁻/2Cr³⁺ Redox-System for Search of the Unusual Valence States of Oxygen in BaBiO₃ Oxide / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 2. P. 13 – 20 [in Russian].
39. **Greenwood N. N. and Earshaw A.** Chemistry of the Elements. — Butterworth Oxford: School of Chemistry, University of Leeds, U.K., 1997. — 1342 p.
40. **Kumada N., Kinomura N., Sleight A. W.** Neutron powder diffraction refinement of ilmenite-type bismuth oxides: ABiO₃ (A = Na, Ag) / Mat. Res. Bull. 2000. Vol. 35. P. 2397 – 2402. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00453-0.
41. **Retoux R., Studer F., Michel C., et al.** Valence state for bismuth in the superconducting bismuth cuprates / Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 1. P. 193 – 199. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.193.
42. **Kumada N., Kinomura N., Woodward P. M., Sleight A. W.** Crystal Structure of Bi₂O₄ with β-Sb₂O₄-Type Structure / J. Solid State Chem. 1995. Vol. 116. N 2. P. 281 – 285. DOI: 10.1006/jssc.1995.1214.
43. **Kolthov I. M., Balcher R., Stenger V. A., Matsuyama J.** Volumetric Analysis. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions. Vol. 3. — Moscow: GNTIKhL, 1961. — 840 p. [in Russian].
44. **Barkovskii N. V.** Possibilities of chemical methods of the analysis for detection of Bi (V) and O⁻ in oxides Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O / Proc. of 13th International meeting “Order, Disorder and Properties of Oxides” ODPO-13. Rostov-na-Donu September 16 – 21, 2010. Vol. 1. P. 58 – 62 [in Russian].
45. **Skorikov V. M., Shevchuk A. V., Nelyapina N. I.** On the oxidation state of bismuth in Ba₂Bi₂O₆ / Zh. Neorg. Khimii. 1988. Vol. 33. N 10. P. 2467 – 2470 [in Russian].
46. **Volnov I. I.** Peroxocomplexes of chrome, molybdenum, tungsten. — Moscow: Nauka, 1989. — 176 p. [in Russian].
47. **Turyan Ya. I.** Oxidation-reduction reactions and potentials in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1989. — 248 p. [in Russian].
48. **Harris D., Vanderah T. A.** Failure to observe peroxide in YBa₂Cu₃O₇, La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄, La₂CuO₄, and La₂NiO₄ by reaction with permanganate / Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. N 6. P. 1198 – 1201. DOI: 10.1021/ic00305a037.
49. **Sharlo G.** Methods of analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1969. P. 1135 [in Russian].
50. **Rai D., Sass B. M., Moore D. A.** Chromium (III) Hydrolysis Constants and solubility of Chromium (III) Hydroxide / Inorg. Chem. 1987. Vol. 26. N 3. P. 345 – 349. DOI: 10.1021/ic00250a002.
51. **Lavruhina A. K., Yukina L. V.** Analytical chemistry of chrome. — Moscow: Nauka, 1979. P. 42 [in Russian].
52. **Golovina A. P., Levshin L. V.** Chemical luminescent analysis of inorganic substances. — Moscow: Khimiya, 1978. P. 196 [in Russian].
53. **Barkovskii N. V.** On Hydrolysis of Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O Oxide Systems / Rus. J. General Chem. 2016. Vol. 86. N 8. P. 1787 – 1793. DOI: 10.1134/S1070363216080028.
54. **Taylor R. C., Plechaty M. M., Beach D. B.** Chemical determination hole location in the superconducting system Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ / Mat. Res. Bull. 1991. Vol. 26. P. 1185 – 1192. DOI: 10.1016/0025-5408(91)90125-6.
55. **Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., et al.** Insulator-metal phase transition and superconductivity in Ba_{1-x}K_xBiO₃ / J. Exp. Theor. Phys. 1995. Vol. 81. N 6. P. 1163 – 1170.