

УДК 543.062

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

© Н. В. Барковский¹*Статья поступила 1 июля 2015 г.*

Методами потенциометрии, потенциометрического титрования и спектрофотометрии установлено, что оксид BaBiO_3 не окисляется $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 1 М HCl , а значит, не проявляет восстановительных свойств, присущих кислороду в необычных валентных формах, отличных от O^{2-} . Об отсутствии восстановительных свойств оксида свидетельствует неизменность концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в процессе растворения BaBiO_3 в смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$. В продуктах растворения не обнаружен $\text{Cr}(\text{III})$. Поведение BaBiO_3 в химических реакциях по отношению к реагентам-восстановителям обусловлено наличием в структуре оксида сильного окислителя — $\text{Bi}(\text{V})$.

Ключевые слова: оксид BaBiO_3 ; валентное состояние; необычные валентные формы кислорода; редокс-система $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$.

Валентное состояние (ВС) атомов в оксидах определяет их структуру и, как следствие, физические и окислительно-восстановительные (ОВ) свойства. Несмотря на достаточно большой срок, прошедший со времени открытия BaBiO_3 [1] в 1963 г., вопрос о ВС висмута и кислорода в оксиде остается открытым. Физические методы исследования, такие как рентгеновская электронная [2, 3] и колебательная спектроскопия [4–6], спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса [7], методы рентгеновского поглощения, тонкой структуры края рентгеновского поглощения [8, 9] и протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра [10, 11] не дают однозначного ответа на поставленный вопрос.

Согласно данным рентгеновской и нейтронной дифракции [12] решетка перовскита BaBiO_3 удвоена

($\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$) и содержит висмут в двух ВС — Bi^{3+} и Bi^{5+} . Ранее [1] газовольнометрическим методом измерения объема «активного» кислорода, наличие которого связывали с висмутом в максимальной степени окисления (с.о.) +5, показано, что соотношение ионов висмута Bi^{3+} и Bi^{5+} в BaBiO_3 составляет 1:1 и соответствует средней с.о. висмута 4,0. Последнее согласуется со схемой классического диспропорционирования $2\text{Bi}^{4+} = \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$ [12]. Данные работы [1] позже подтверждены в работе [4] методом обратного перманганометрического титрования.

Исследование физических свойств перовскита BaBiO_3 [12, 13] и особенно обнаружение в 1988 г. сверхпроводящих оксидов в системе $\text{K} - \text{Ba} - \text{Bi} - \text{O}$ [14] привели к необходимости появления новых моделей структуры. В качестве альтернативных [12] рассматривают структуры, предполагающие диспропорционирование в решетке оксидов не висмута, а кислорода, например, $2\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{O}^0$ [15], тогда ион-

¹ Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН), г. Черноголовка, Россия;
e-mail: barkov@issp.ac.ru

ный состав BaBiO_3 может быть представлен как $\text{Ba}_2^{2+}\text{Bi}_2^{3+}(\text{O}^{2-})_5(\text{O}^0)$. Различных схем диспропорционирования можно предложить несколько (например, $3\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{O}_2^-$, $5\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}^{2-} + 3\text{O}_3^-$), учитывая многообразие кислорода в необычных, отличных от O^{2-} , валентных формах (НВФ) — O_4^- , O_3^- , O_2^- , O_2^{2-} , O^- , O^0 .

Ионный состав оксида определяет его ОВ свойства. В химических реакциях альтернативой висмуту в с.о. +5, являющемуся сильным окислителем, может быть кислород в НВФ, например, атомарный O^0 [15]. Кислород в других НВФ, в отличие от Bi (V), обладает не только окислительными, но и восстановительными свойствами, о чем, к примеру, свидетельствуют невысокий стандартный ОВ потенциал $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0,682 \text{ В}$ и отрицательные значения потенциала для редокс-систем, включающих супероксидный диоксид: $E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}^0 = -0,284 \text{ В}$ [16] (таблица).

Степень окисления кислорода в таких формах, как O_2^- , O_2^{2-} (O^-) и O_3^- , составляет $-1/2$, -1 и $-1/3$ соответственно, а значит, есть возможность как ее понижения в процессе восстановления до минимальной (-2), так и повышения. В соответствии с приведенными полуреакциями (см. таблицу) молекулярные ионы O_2^{2-} и O_2^- могут быть окислены в стандартных условиях до O_2 окислителями, характеризующимися значениями стандартных ОВ потенциалов больше $0,682$ и $-0,284 \text{ В}$ соответственно.

В настоящей работе в качестве модельного вещества, содержащего кислород в одной из НВФ — в виде дипероксид-иона O_2^{2-} — использовали BaO_2 , что оправдано по нескольким причинам. Как сильный нуклеофильный агент дипероксид-ион в кислой среде образует пероксид водорода:



Кислород в других НВФ с промежуточными с.о., например, супероксидный кислород O_2^- , способен к реакциям диспропорционирования с образованием дипероксид-ионов ($2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + \text{O}_2$), поэтому вполне разумно в качестве модельного объекта, содержащего кислород в НВФ, использовать BaO_2 . Его кристал-

лическая решетка состоит из ионов Ba^{2+} и O_2^{2-} [19], наличие последних доказано методами химического анализа [20].

Цель настоящей работы — показать с применением комплекса методов физико-химического анализа наличие или отсутствие восстановительных свойств оксида BaBiO_3 и сделать вывод о возможном присутствии или отсутствии в его структуре кислорода в НВФ. Таким способом можно получить дополнительные подтверждения описанных в литературе [12, 15] структурных моделей BaBiO_3 . Обнаружение восстановительных свойств BaBiO_3 важно также с точки зрения подтверждения или опровержения ведущихся в литературе дискуссий [21, 22] о возможном присутствии в BaBiO_3 висмута в с.о. $< +3$.

Для обнаружения восстановительных свойств оксида BaBiO_3 , обусловленных возможным наличием в его структуре кислорода в НВФ, из редокс-систем, применяемых в аналитической химии, выбрана система $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (см. таблицу), считающаяся необратимой [23]. По данным работы [24] реальные (формальные) потенциалы пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ в 1 М растворах HCl или HClO_4 имеют значения $1,00$ и $1,025 \text{ В}$ соответственно. С использованием этой редокс-системы предстояло подобрать экспериментальные условия растворения BaBiO_3 (концентрации кислоты и окислителя, температуру), при которых восстановленная форма (Cr^{3+}) не может быть обратимо окислена до дихромат-ионов присутствующим в оксиде окислителем [Bi (V)]. В соответствии с приведенными значениями стандартных ОВ потенциалов для полуреакций (см. таблицу), дихромат-ионы в стандартных условиях могут окислить молекулярные ионы O_2^- и O_2^{2-} до O_2 . Если в структуру BaBiO_3 входит кислород в НВФ, обладающий восстановительными свойствами, то при растворении оксида в присутствии точно известного количества окислителя ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) уменьшение концентрации последнего и образование ионов Cr^{3+} в растворе будут свидетельствовать о наличии такого кислорода.

Для решения поставленной задачи необходима надежная методика определения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов. В литературе существуют противоречивые мнения относительно методов прямого титрования дихроматов. Авторы работы [24] полагают, что $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы можно непосредственно оттитровать солью железа (II) с дифениламиноом или солями дифениламиносульфоновой кислоты. С этим не согласен автор работы [25], считая, что в системе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ по неизвестной причине индикаторы ведут себя аномально. В связи с изложенным в настоящей работе как основной использован безындикаторный метод — потенциометрическое титрование (ПТ) и как дополнительный — спектрофотометрия.

Значения стандартных ОВ потенциалов редокс-систем, включающих кислород в НВФ и хром в различных с.о.

№	Полуреакция	$E_{\text{Ox/Red}}^0, \text{ В}$	Лит. ссылка
1	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,682	[16]
2	$\text{O}_2 + e \rightleftharpoons \text{O}_2^-$	-0,284	[16]
3	$\text{O}_2(\text{г.}) + e \rightleftharpoons \text{O}_2^-$	-0,563	[17]
4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	[18]
		1,36	[16]

Оксид BaBiO_3 получен отжигом стехиометрической смеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (хч) и Bi_2O_3 (осч 13–3) при температуре 600°C (72 ч). Условия синтеза выбраны в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Ba} - \text{Bi} - \text{O}$ [26]. Использовали пероксид BaO_2 (Acros Organics) с содержанием основного вещества 95 % масс., определив в нем точное количество пероксидного кислорода перманганатометрическим титрованием [24].

Растворы солей хрома с молярной концентрацией эквивалента $C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02714$ моль/л (4,523 ммоль/л) и $C(1/3 \text{CrCl}_3) = 0,15$ моль/л готовили из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, доведенного до постоянной массы при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$, и $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Раствор H_2O_2 (3 %) получали разбавлением 35 %-ного раствора (ГОСТ 177–88). Концентрацию раствора сульфата аммония – железа (II) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (соль Мора) (с.м.) устанавливали титрованием стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии дифениламиносульфоната натрия. Для спектрофотометрии готовили 0,5 мМ водный раствор хромазуrola (ХА). Все реагенты имели квалификацию хч.

Экспериментально подобраны среда и концентрация окислителя, позволяющие полностью переводить BaBiO_3 и BaO_2 в раствор. Такой средой могут быть растворы HCl и HClO_4 с концентрацией $C(\text{HCl}) = C(\text{HClO}_4) = 1$ моль/л, которые дают растворимые соли бария и висмута.

Для ПТ образцы растворяли в 20,0 мл 1 М HCl в присутствии 2,0 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или 0,36 мл CrCl_3 при барботировании аргоном высокой чистоты и перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 15–30 мин. Концентрация хрома в полученных таким образом растворах была эквимольной. Навески BaBiO_3 и BaO_2 варьировали в пределах $\sim 20 - 40$ и $3 - 4,5$ мг соответственно (19,7 мг BaBiO_3 и 4,5 мг BaO_2 примерно эквимольны по содержанию $(\text{Bi}(\text{V})$ и $\text{O}_2^{2-})$. Для полного удаления газов, образующихся в процессе растворения BaBiO_3 и BaO_2 , растворы дополнительно кипятили на водяной бане. ПТ с.м. проводили после добавления 5 мл концентрированной H_3PO_4 (осч 12–3) и доведения общего объема раствора до 30 мл. Концентрации кислот в титруемом растворе составляли $C(\text{HCl}) \approx 0,66$ моль/л и $C(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) \approx 7,2$ моль/л.

Для потенциометрических измерений и ПТ использовали иономер И-135М.1, платиновый индикаторный электрод ЭПВ-1 и насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3.1.

Для спектрофотометрического анализа растворы, полученные обработкой BaBiO_3 и BaO_2 HCl в присутствии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, были нейтрализованы добавлением BaCO_3 (чда) до прекращения выделения CO_2 . Полученную суспензию выдерживали на водяной бане в течение 30 мин, а затем выпавший осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр и промывали водой, собирая фильтрат в мерную колбу на 50 мл. Отбирали

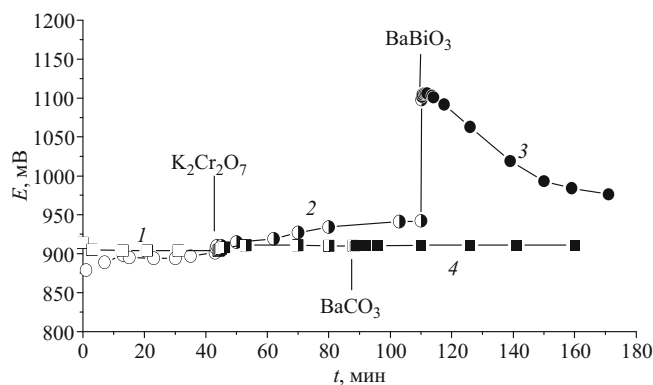


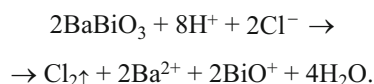
Рис. 1. Зависимости ЭДС от времени в 1 М HCl (1), после введения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2) и в процессе растворения в полученном растворе BaBiO_3 (3) и BaCO_3 (4) в атмосфере аргона (концентрации бария и висмута в полученных растворах — 2,5 ммоль/л)

аликвоту (1–5 мл) фильтрата, добавляли 1 мл ХА и доводили объем водой до 20 мл. С использованием растворов KOH и HCl (0,01 моль/л) устанавливали значение pH 4–5, которое контролировали с помощью иономера И-135М.1.

Спектры поглощения растворов или фильтратов регистрировали с применением фотоэлектроколориметра КФК-2МП (кювета 1 см, относительно дистиллированной воды).

Потенциометрические измерения показывают, что в момент введения BaBiO_3 в смесь HCl и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ наблюдается резкое повышение ЭДС используемой электродной системы до ~ 1100 мВ (рис. 1).

Растворение BaBiO_3 только в HCl или с добавлением $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сопровождается образованием сильного окислителя — хлора:



Причиной снижения ЭДС на участке 3 (см. рис. 1) является удаление из раствора хлора потоком аргона. Ранее [27] при растворении BaBiO_3 в более концентрированной HCl (5 моль/л) наблюдали образование газообразных хлора и кислорода.

При растворении в аналогичных условиях BaCO_3 (см. рис. 1, кривая 4) в количестве, эквимольном по содержанию бария с используемой навеской BaBiO_3 , не наблюдается изменения значения ЭДС, установившегося в системе 1 М HCl — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (см. рис. 1, кривая 2).

В системе $\text{BaO}_2 - 1 \text{ М HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зависимость $E = f(t)$ (рис. 2) носит более сложный характер. Растворение BaO_2 в подкисленном растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ вызывает сначала незначительное снижение ЭДС (вставка на рис. 2), а затем подъем, который не наблюдается в чистом 1 М растворе HCl .

Такое поведение ЭДС во времени можно объяснить образованием на начальном этапе неустойчивого пероксохрома (VI) $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$ и его последующим разложением с образованием кислорода. Плав-

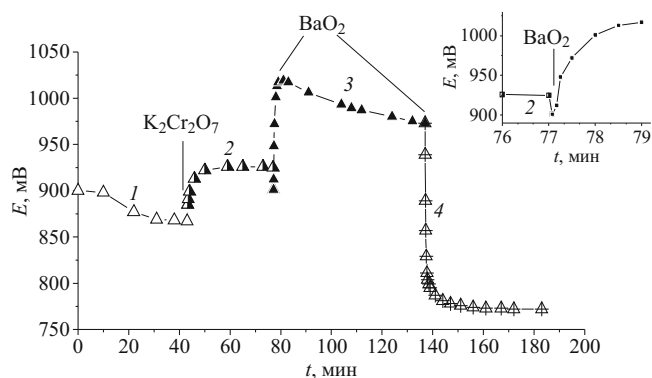
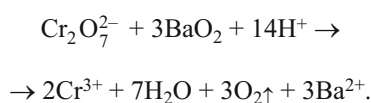


Рис. 2. Зависимости ЭДС от времени в 1 М НСl (1), после введения $K_2Cr_2O_7$ (2) и в процессе растворения в полученном растворе последовательно двух порций BaO_2 (3,4) в атмосфере аргона (концентрации бария в полученных растворах — 1,25 (3) и 2,5 (4) ммоль/л); вставка — фрагмент зависимости $E = f(t)$ на начальном этапе растворения первой порции BaO_2

ное снижение ЭДС на заключительном этапе растворения обусловлено удалением кислорода из раствора потоком аргона. Вероятно, в формировании смешанного потенциала участвует ОВ потенциал редокс-системы $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, поскольку дихромат-ионы частично восстанавливаются первой порцией BaO_2 до Cr^{3+} . Дополнительно введенная порция BaO_2 полностью восстанавливает взятые в избытке $Cr_2O_7^{2-}$ и ЭДС при этом резко снижается до ≈ 775 мВ (см. рис. 2, кривая 4).

Восстановление $Cr(VI)$ пероксидом BaO_2 протекает как сложный ОВ процесс, включающий стадии образования промежуточных продуктов — H_2O_2 , $CrO(O-O)_2$. Конечный продукт восстановления — $Cr(III)$:



Пероксокомплексы хрома (VI) нестабильны в 1 М НСl при комнатной температуре в отсутствие органических растворителей (этилацетата, пиридина). Процесс разложения этих комплексов носит каталитический характер и происходит с выделением кислорода через стадию образования $Cr(IV)$ [28]. Состав промежуточных пероксокомплексов описывается только общими формулами H_2CrO_n и H_2CrO_{n+1} . При взаимодействии $Cr(III)$ с H_2O_2 возможно образование пероксокомплексов $Cr(III)$. Однако используемые в настоящей работе условия не соответствуют оптимальным для их формирования, а именно, необходимы более высокая кислотность (3–6 М $HClO_4$) и низкие (< -5 °С) температуры [28].

Для исследования процесса растворения $BaBiO_3$ в смеси НСl и $K_2Cr_2O_7$ использовали метод ПТ. На кривых ПТ раствора $CrCl_3$ в присутствии НСl и H_3PO_4 и раствора, полученного обработкой $BaBiO_3$ смесью $CrCl_3$, НСl и H_3PO_4 такой же концентрации, отсутству-

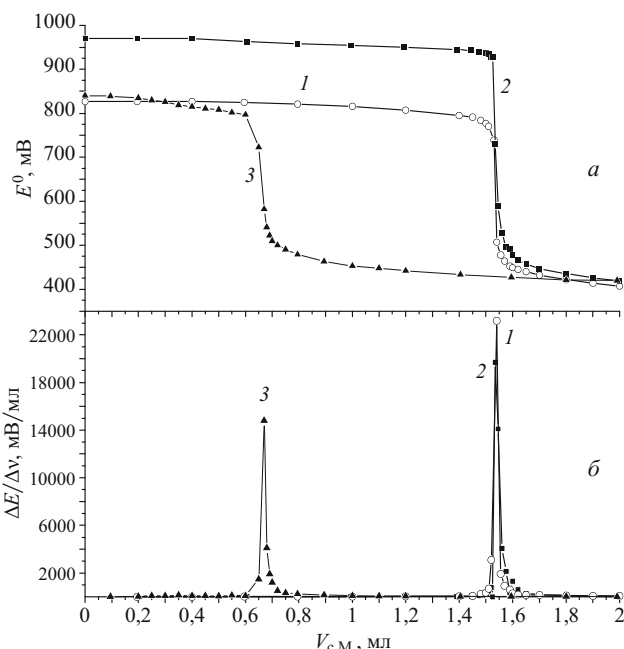


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ПТ солью Мора 2,0 мл раствора дихромата калия с $C(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,02714$ моль/л (1) и после растворения в нем $BaBiO_3$ (2) и BaO_2 (3) в присутствии $\sim 0,66$ М НСl (для ПТ добавлена $\sim 2,4$ М H_3PO_4)

ют скачки потенциала. Кривые холостого титрования смеси кислот НСl и H_3PO_4 имеют аналогичный вид. Таким образом, метод ПТ демонстрирует отсутствие процесса окисления $Cr(III)$ до $Cr(VI)$ оксидом $BaBiO_3$ при используемых в настоящей работе концентрациях реагентов.

ПТ $K_2Cr_2O_7$ раствором соли Мора сопровождается скачком потенциала в пределах $\sim 800 - 450$ мВ (кривая 1, рис. 3, а). Конечная точка титрования (КТТ) соответствует объему раствора соли Мора $V_{с.м.}(1) = 1,52$ мл (кривая 1, рис. 3, б). ПТ раствора, полученного при растворении $BaBiO_3$ в $K_2Cr_2O_7$ такой же концентрации и кислотности, не приводит к уменьшению $V_{с.м.}$ (кривая 2, рис. 3, б). Объем соли Мора сохраняется таким же, если $BaBiO_3$ растворить в НСl, затем добавить $K_2Cr_2O_7$ и H_3PO_4 и протитровать полученный раствор, следовательно, продукты растворения $BaBiO_3$ в НСl также не восстанавливают дихромат-ионы.

При замене $BaBiO_3$ пероксидом BaO_2 в аналогичных условиях происходит значительное уменьшение объема титранта, обратно пропорциональное массе BaO_2 [при $m(BaO_2) = 3,1$ мг в КТТ $V_{с.м.}(3) = 0,68$ мл, см. кривая 3, рис. 3, б]. Уменьшение $V_{с.м.}$, полученного в ходе ПТ стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, до значений $< 1,52$ мл, обусловлено восстановлением $Cr(VI)$ пероксид-ионами.

Отсутствие способности оксида $BaBiO_3$ восстанавливать $Cr_2O_7^{2-}$ в 1 М НСl дополнительно подтверждено методом спектрофотометрии.

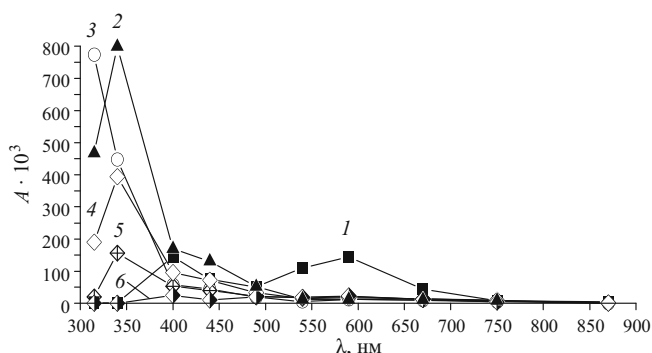


Рис. 4. Спектры поглощения растворов солей CrCl_3 (1) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2) и растворов, полученных обработкой BaBiO_3 (3) и BaO_2 (4–6) смесью $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [$n(\text{BaO}_2) = 0,011$ (4), 0,025 (5) и 0,05 ммоль (6)]

Для идентификации продуктов растворения BaBiO_3 и BaO_2 в HCl в присутствии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в первом варианте метода спектрофотометрии использовали собственную окраску $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и аквакомплексов $\text{Cr}(\text{III})$. На рис. 4 представлены спектры солей CrCl_3 (кривая 1) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кривая 2), в каждом из которых наблюдается по две полосы поглощения. Максимумы поглощения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Cr}(\text{III})$ согласуются с литературными данными (соответственно, $\lambda'_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$, $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^3$; $\lambda''_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$, $\varepsilon = 4,9 \cdot 10^3$ [29] и $\lambda'_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$; $\lambda''_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ [30]).

В спектре раствора, полученного обработкой BaBiO_3 смесью $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кривая 3), присутствует широкая полоса в области $\sim 300 - 400 \text{ nm}$, обусловленная наложением полос поглощения хлоридных комплексов $\text{Bi}(\text{III})$ [31] и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. На этом основании без специальных приемов не представляется возможным заметить снижение концентрации дихромат-ионов. При этом не наблюдается увеличения оптической плотности в области двух максимумов (~ 400 и 600 nm) поглощения аквакомплексов $\text{Cr}(\text{III})$, что, вероятно, обусловлено низкими значениями молярных коэффициентов поглощения (по данным [18] соли хрома (III) характеризуются $\varepsilon = 17 - 80$).

В спектрах продуктов растворения BaO_2 в HCl в присутствии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ заметно существенное снижение оптической плотности при ~ 370 и 450 nm с увеличением массы растворенного пероксида (см. рис. 4, кривые 4–6), что обусловлено уменьшением концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов за счет их восстановления пероксид-ионами.

Во втором варианте для спектрофотометрического обнаружения $\text{Cr}(\text{III})$ использовали его способность образовывать красно-фиолетовый комплекс с ХА [32]. Анализ раствора, полученного растворением BaBiO_3 в смеси $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, осложнен присутствием сильно гидролизующихся ионов висмута (III). Поскольку образование комплекса $\text{Cr}(\text{III}):\text{XA} = 1:1$ происходит при $\text{pH} = 4 - 5$ [32], анализируемый кислый раствор

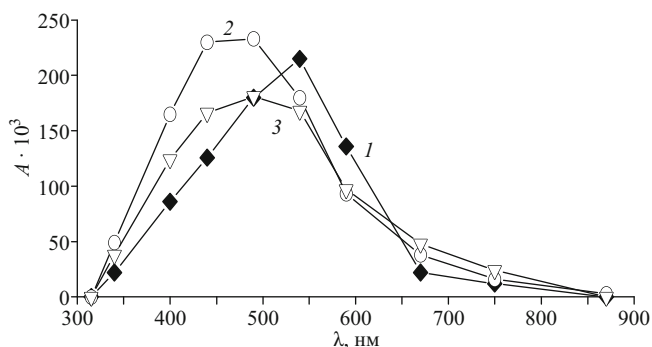
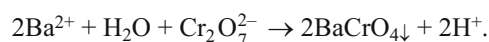


Рис. 5. Спектры поглощения комплекса $\text{Cr}(\text{III}) - \text{XA}$ (1) и продуктов, образующихся при взаимодействии ХА с растворами, полученными в системах $\text{BaBiO}_3 - \text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2) и $\text{BaO}_2 - \text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3) после нейтрализации BaCO_3

нейтрализовывали BaCO_3 . В процессе нейтрализации выпадает желтый осадок BaCrO_4 :



Согласно литературным данным [34] $\text{Bi}(\text{III})$ при $\text{pH} = 4$ в растворе существовать не может. Осаждение висмута при повышении pH происходит в виде основных солей (BiOCl), гидроксохлоридных комплексов, гидроксида и оксида висмута (III). Ионы висмута (III) отсутствуют во всех фильтратах, так как не наблюдается желтого окрашивания, типичного для йодидных комплексов $\text{BiI}_n^{(n-3)-}$, образующихся при взаимодействии солей $\text{Bi}(\text{III})$ с подкисленным раствором KI . При $\text{pH} = 4$ ионы $\text{Cr}(\text{III})$ должны оставаться в растворе, поскольку начало осаждения хрома при исходной концентрации $0,01 \text{ M}$ соответствует $\text{pH} = 4,7$, а полнота осаждения достигается при $\text{pH} = 6,8$ [34].

На рис. 5 представлены спектры фильтратов (2, 3), полученных при растворении, соответственно, BaBiO_3 и BaO_2 в растворе $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с последующей нейтрализацией BaCO_3 . Сравнение спектров фильтратов и комплекса $\text{Cr}(\text{III}):\text{XA} = 1:1$ (см. рис. 5, кривая 1) показывает, что только для одного фильтрата, а именно, полученного в системе $\text{BaO}_2 - \text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (см. рис. 5, кривая 3) в спектре присутствует «плечо», характерное для комплекса $\text{Cr}(\text{III}):\text{XA} = 1:1$ ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$). В процессе растворения пероксид-ионы восстанавливают $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до $\text{Cr}(\text{III})$, образующего комплекс с ХА. При растворении BaBiO_3 в аналогичных условиях, судя по спектрам, восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ не происходит.

$\text{Cr}(\text{III})$, образующийся в системе $\text{BaO}_2 - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ в результате ОВ реакции, распределяется между осадком и фильтратом. Этот вывод основывается на спектрах, полученных для продуктов растворения осадка в $0,01 \text{ M}$ и $0,001 \text{ M}$ HCl . Спектр растворенного осадка в системе $\text{BaO}_2 - \text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ однозначно подтверждает наличие существенного количества $\text{Cr}(\text{III})$ (максимумы спектров поглощения раствора и комплекса $\text{Cr}(\text{III}):\text{XA} = 1:1$ совпадают).

Значительно возрастает оптическая плотность в области максимума, характерного для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (~350 нм), что обусловлено образованием дихромат-ионов при растворении осадка BaCrO_4 в кислой среде. Максимумы поглощения ($\lambda_{\text{max}} \approx 500$ нм) в спектре растворенного осадка, полученного в системе $\text{BaBiO}_3 - \text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ после нейтрализации, и чистого ХА совпадают.

Таким образом, в настоящей работе методами потенциометрии, ПТ и спектрофотометрии с использованием редокс-системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ впервые получены экспериментальные доказательства отсутствия восстановительных свойств BaBiO_3 . Для решения поставленной задачи достаточно было бы обнаружить Cr (III) в растворе как продукт восстановления оксидом дихромат-ионов, однако надежные специфические реакции на Cr (III) в литературе не описаны [30]. Кроме того, идентификация Cr (III) усложняется присутствием дихромат-ионов. Известна [35] одна качественная реакция, позволяющая обнаруживать микрограммовые количества Cr^{3+} в присутствии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по образованию фиолетового комплекса Cr^{3+} с 1,2-диаминоциклогексан- $\text{N}, \text{N}', \text{N}', \text{N}'$ -тетрауксусной кислотой. Однако низкое содержание восстановителя в BaBiO_3 привело бы к низкой концентрации хрома (III), поэтому в настоящей работе задачу обнаружения восстановителя в BaBiO_3 свели к определению уменьшения концентрации дихромат-ионов, т.е. к обратному ПТ. В условиях вскрытия оксид BaBiO_3 при комнатной температуре не окисляет Cr (III) до Cr (VI) при используемых концентрациях хрома и HCl .

Об отсутствии восстановительных свойств BaBiO_3 свидетельствуют следующие данные:

а) неизменность объема титранта, пошедшего на ПТ дихромата — стандартного раствора и раствора после обработки BaBiO_3 ;

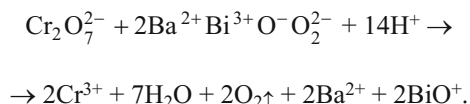
б) потенциометрические измерения, выполненные в процессе растворения BaBiO_3 в системе $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, показывающие только увеличение ЭДС во времени. На кривой $E = f(t)$ отсутствуют участки, обусловленные восстановлением $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и обнаруженные при растворении BaO_2 в аналогичных условиях;

в) в продуктах растворения BaBiO_3 в смеси $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Cr (III) не обнаружен спектрофотометрически по реакции с ХА.

Гипотетически можно предположить, что дихромат — недостаточно сильный окислитель для кислорода какой-либо из НВФ. Как указывалось выше, в 1 М HCl происходит снижение стандартного ОВ потенциала пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ от 1,33 В (см. таблицу) до реального, составляющего 1,00 В (в интервале $\text{pH} = 0 - 6$ формальный потенциал снижается от 1,33 до 0,97 В [18]). При наличии в BaBiO_3 кислорода в НВФ, характеризующегося значением $E^0 > 1$ В, оксид должен окислять Cr (III) до Cr (VI). Однако это опровергают данные ПТ: на кривой ПТ раствора, получен-

ного в системе $\text{BaBiO}_3 - \text{HCl} - \text{CrCl}_3$, не зарегистрирован скачок потенциала, обусловленный взаимодействием титранта Fe (II) и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов.

Растворение оксида гипотетического состава $\text{Ba}^{2+}\text{Bi}^{3+}\text{O}^{2-}$ [2], содержащего «пероксидоподобный» кислород O^- , в системе $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ происходило бы по аналогии с растворением BaO_2 в соответствии с уравнением:



Таким образом, отсутствие у оксида BaBiO_3 восстановительных свойств означает, что в его структуре нет висмута в с.о. $< +3$ и кислорода в НВФ в виде O_2^{2-} , O_2^- (O^-) и O_3^- , что подтверждает данные физических методов исследования ВС [1, 3, 4, 13] и служит дополнительным доказательством правильности модели $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ [1]. Наличием в структуре BaBiO_3 сильного окислителя — Bi (V) — объясняются окислительные свойства оксида по отношению к различным реагентам-восстановителям: низковалентным ионам переходных металлов [4, 36], галогенид-ионам [27], органическим реагентам [37] и др.

Используемые в настоящей работе методы позволяют установить факт наличия или отсутствия кислорода в НВФ не только в BaBiO_3 , но и в других аналогичных оксидах. Однако для выявления состава НВФ в случае его обнаружения необходимы поиск и разработка новых методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Von Sholder R., Ganter K.-W., Gläser H., Merz G. Über Alkali- und Erdalkalioxybismutate(V) / Z. Anorg. Allg. Chem. 1963. Bd. 319. S. 375 – 386.
2. Hegde M. S., Barboux P., Chang C. C., Tarascon J. M., Venkatesan T., Wu X. D., Inam A. Electronic structure of high-Tc $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ by x-ray photoelectron spectroscopy / Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 7. P. 4752 – 4755.
3. Korolkov D. V., Kostikova G. P., Kostikov Y. P. X-ray photoelectron spectra and atom valency distribution in oxide $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ superconductor / Physica C. 2002. Vol. 383. N 1 – 2. P. 117 – 121.
4. Скориков В. М., Шевчук А. В., Неляпина 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.
5. 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. Stat. Sol. A. 1977. Vol. 39. P. 79 – 88.
6. Uchida S., Tajima S., Masaki A., Sugai S., Kitazawa K., Tanaka S. Infrared Phonons in Semiconducting Phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / J. Phys. Soc. Japan. 1985. Vol. 54. N 11. P. 4395 – 4409.
7. Savosta M. M., Doroshev V. D., Borodin V. A., Pashhkevich Yu. G., Kamenev V. I., Tarasenko T. N., Englich J., Kohout J., Soldatov A. G., Barilo S. N., Shiryayev S. V. Nuclear quadrupole resonance of barium in BaBiO_3 and BaPbO_3 / Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. 184106.
8. Heald S. M., DiMarzio D., Croft M., Hedge M. S., Li S., Greenblatt M. 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. P. 8828 – 8833.
9. Salem-Sugui S., Alp E. E., Mini S. M., Ramanathan M., Campuzano J. C., Jennings G., Faiz M., Pei S., Dabrowski B., Zheng Y., Richards D. R., Hinks D. G. 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.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Nakamura T., Kose S., Sata T. Paramagnetism and superconductivity in a triclinic perovskite BaBiO_3 / *J. Phys. Soc. Japan.* 1971. Vol. 31. P. 1284.
14. Mattheis L. F., Gyorgy E. M., Johnson D. W. Superconductivity above 20 K in the Ba – K – B – O system / *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 37. P. 3745 – 3746.
15. Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Малючков О. Т., Русаков А. П. 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.
16. Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 248 с.
17. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с.
18. Иванов В. М., Щербакова Я. И., Фигуровская В. Н. Оптические и цветометрические характеристики растворов аналитических форм сульфата, хлорида, формиата и ацетата хрома (III) / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2011. Т. 52. № 6. С. 413 – 418.
19. Wong-Ng W., Roth R. S. Single-crystal structural investigation of BaO_2 / *Physica C.* 1994. Vol. 233. N 1 – 2. P. 97 – 101.
20. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. — М.: Наука, 1983. С. 9.
21. Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., Ueki K., Tokiwa A., Kiruchi M., Syono Y., Tachiki M. Electronic states of $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ and K-doping effects studied by photoelectron spectroscopy / *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. Vol. 4. P. 5769 – 5781.
22. Viniarski A., Wübbeler G., Scharfschwerdt Chr., Clausing E., Neumann M. Photoemission studies of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{1-y}\text{K}_y\text{BiO}_3$ crystals / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1991. Vol. 341. N 3/4. P. 296.
23. Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979. С. 260.
24. Кольтофф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Практическая часть. Методы окисления-восстановления. Т. 3. — М.: ГНТИХЛ, 1961. — 840 с.
25. Уильямс У. Дж. Определение анионов. — М.: Химия, 1982. С. 157.
26. Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., Fedotov V. K. Thermal Stability of the Perovskite BaBiO_3 / *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 146. N 2. P. 439 – 447.
27. 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.
28. Вольнов И. И. Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. — М.: Наука, 1989. — 176 с.
29. Wood A. A. R. The absorptometric determination of chromium in steels and alloys / *Analyst.* 1953. Vol. 78. P. 54 – 60.
30. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия хрома. — М.: Наука, 1979. С. 42.
31. Newman L., Hume D. N. A Spectrophotometric Study of the Bismuth-Chloride Complexes / *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. N 17. P. 4576 – 4581.
32. Татаев О. А., Абдулаев Р. Р. Сравнительное изучение некоторых реагентов для фотометрического определения хрома (III) / *Журн. аналит. химии.* 1970. Т. 25. С. 930 – 933.
33. Столяров К. П. Руководство по микрохимическим методам анализа. — Л.: Издательство ЛГУ, 1981. С. 162.
34. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. С. 297.
35. Pribil R., Roubal Z., Svátek E. New complex-forming reagents in polarography. I. 1,2-Diaminocyclohexane- $\text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -tetra-acetic acid / *Collection Czech. Commun.* 1953. Vol. 18. N 1. P. 43 – 52.
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.
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.

REFERENCES

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.
2. Hegde M. S., Barboux P., Chang C. C., Tarascon J. M., Venkatesan T., Wu X. D., Inam A. Electronic structure of high-Tc $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ by x-ray photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. A.* 1989. Vol. 39. N 7. P. 4752 – 4755.
3. Korolkov D. V., Kostikova G. P., Kostikov Y. P. X-ray photoelectron spectra and atom valency distribution in oxide $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ superconductor / *Physica C.* 2002. Vol. 383. N 1 – 2. P. 117 – 121.
4. Skorikov V. M., Shevchuk A. V., Nelyapina N. I. O stepeni okisleniya vismuta v $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ [On the oxidation state of bismuth in $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$] / *Zh. Neorg. Khimii.* 1988. Vol. 33. N 10. P. 2467 – 2470 [in Russian].
5. 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. Stat. Sol. A.* 1977. Vol. 39. P. 79 – 88.
6. Uchida S., Tajima S., Masaki K., Sugai S., Kitazawa K., Tanaka S. Infrared Phonons in Semiconducting Phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *J. Phys. Soc. Japan.* 1985. Vol. 54. N 11. P. 4395 – 4409.
7. Savosta M. M., Doroshev V. D., Borodin V. A., Pashkevich Yu. G., Kamenev V. I., Tarasenko T. N., Englich J., Kohout J., Soldatov A. G., Barilo S. N., Shiryayev S. V. Nuclear quadrupole resonance of barium in BaBiO_3 and BaPbO_3 / *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. 184106.
8. Heald S. M., DiMarzio D., Croft M., Hedge M. S., Li S., Greenblatt M. 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. P. 8828 – 8833.
9. Salem-Sugui S., Alp E. E., Mini S. M., Ramanathan M., Campuzano J. C., Jennings C., Faiz M., Pei S., Dabrowski B., Zheng Y., Richards D. R., Hinks D. G. 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.
10. 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.
11. Menushenkov A. P. Lokal'nye osobennosti kristallicheskoi i elektronnoi struktur sverkhprovodyashchikh oksidov $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3 - \text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [Local electronic and crystal structure peculiarities of the superconducting oxides $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3 - \text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$] / *Poverkhnost'.* 1999. N 12. P. 56 – 70 [in Russian].
12. 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.
13. Nakamura T., Kose S., Sata T. Paramagnetism and superconductivity in a triclinic perovskite BaBiO_3 / *J. Phys. Soc. Japan.* 1971. Vol. 31. P. 1284.
14. Mattheis L. F., Gyorgy E. M., Johnson D. W. Superconductivity above 20 K in the Ba – K – B – O system / *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 37. P. 3745 – 3746.
15. Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., Malyuchkov O. T., Rusakov A. P. Fazovyi perekhod dielektrik – metall i sverkhprovodimost' v sisteme $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [Phase transition dielectric – metal and superconductivity in system $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$] / *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* 1995. Vol. 108. N 6(12). P. 2132 – 2146.
16. Turyan Ya. I. Okislitel'no-vosstanovitel'nye reaktsii i potentsialy v analiticheskoi khimii [Oxidation-reduction reactions and potentials in analytical chemistry]. — Moscow: Khimiya, 1989. — 248 p. [in Russian].
17. Sukhotin A. M. (ed). Spravochnik po elektrokhimii [Handbook on Electrochemistry]. — Leningrad: Khimiya, 1981. — 488 p. [in Russian].
18. Ivanov V. M., Shcherbakova Ya. I., Figurovskaya V. N. Opticheskie i tsvetometricheskie kharakteristiki rastvorov analiticheskikh form sul'fata, khlorida, formiata i atsetata khroma (III) [Optical chromaticity characteristics of the solutions of analytical forms of sulfate, formate, and acetate of chrome (III)] / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya.* 2011. Vol. 52. N 6. P. 413 – 418 [in Russian].
19. Wong-Ng W., Roth R. S. Single-crystal structural investigation of BaO_2 / *Physica C.* 1994. Vol. 233. N 1 – 2. P. 97 – 101.
20. Vol'nov I. I. Perekisnye soedineniya shchelochnozemel'nykh metallov [Peroxides of alkaline earth metals]. — Moscow: Nauka, 1983. P. 9 [in Russian].
21. Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., Ueki K., Tokiwa A., Kiruchi M., Syono Y., Tachiki M. Electronic states of $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ and K-doping effects studied by photoelectron spectroscopy / *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. Vol. 4. P. 5769 – 5781.
22. Viniarski A., Wübbeler G., Scharfschwerdt Chr., Clausing E., Neumann M. Photoemission studies of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{1-y}\text{K}_y\text{BiO}_3$ crystals / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1991. Vol. 341. N 3/4. P. 296.

23. **Laitinen H. A., Harris W. E.** Chemical Analysis. — McGraw-Hill Book Company, 1975.
24. **Kolthoff I. M., Belcher R., Stenger V. A., Matsuyama G.** Volumetric Analysis. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions. Vol. 3. — New York: Interscience. 1957. — 840 p.
25. **Williams W. J.** Handbook of Anion Determination. — Butterworths — London — Boston — Sydney — Wellington — Durban — Toronto: Butterworths and Co. (Publishers) Ltd., 1979.
26. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., Fedotov V. K.** Thermal Stability of the Perovskite BaBiO_3 / J. Solid State Chem. 1999. Vol. 146. N 2. P. 439 – 447.
27. **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.
28. **Volnov I. I.** Peroxokompleksy khroma, molibdena, vol'frama [Peroxo-complexes of chrome, molybdenum, tungsten]. — Moscow: Nauka, 1989. — 176 p. [in Russian].
29. **Wood A. A. R.** The absorptiometric determination of chromium in steels and alloys / Analyst. 1953. Vol. 78. P. 54 – 60.
30. **Lavrukhina A. K., Yukina L. V.** Analiticheskaya khimiya khroma [Analytical chemistry of chrome]. — Moscow: Nauka, 1979. P. 42 [in Russian].
31. **Newman L., Hume D. N.** A Spectrophotometric Study of the Bismuth-Chloride Complexes / J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. N 17. P. 4576 – 4581.
32. **Tataev O. A., Abdulaev R. R.** Sravnitel'noe izuchenie nekotorykh reagentov dlya fotometricheskogo opredeleniya khroma (III) [Comparative study of some reagents for photometric definition of chrome (III)] / Zh. Anal. Khimii. 1970. Vol. 25. P. 930 – 933 [in Russian].
33. **Stolyarov K. P.** Rukovodstvo po mikrokhimicheskim metodam analiza [Management on microchemical methods of the analysis]. — Leningrad: Izd. LGU, 1981. P. 162 [in Russian].
34. **Lur'e Yu. Yu.** Spravochnik po analiticheskoi khimii [Handbook in analytical chemistry]. — Moscow: Khimiya, 1989. P. 297.
35. **Pribil R., Roubal Z., Svátek E.** New complex-forming reagents in polarography. I. 1,2-Diaminocyclohexane- N,N,N',N' -tetra-acetic acid / Collection Czech. Commun. 1953. Vol. 18. N 1. P. 43 – 52.
36. **Barkovskii N. V.** Physicochemical Basics for Using Redox $\text{Cu (III)} - \text{Cu (II)}$ System for the Identification of Bi (V) and O_2^{2-} in $\text{Ba} - \text{Bi} - \text{O}$ and $\text{K} - \text{Ba} - \text{Bi} - \text{O}$ Oxides / J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69. N 2. P. 127 – 134.
37. **Barkovskii N. V.** Organic Reagents for the Identification of Bi (V) and O_2^{2-} in $\text{Ba} - \text{Bi} - \text{O}$ and $\text{K} - \text{Ba} - \text{Bi} - \text{O}$ Oxides Using Field Test Methods / J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70. N 11. P. 1346 – 1353.