

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ NaBiO_3 С ИОНАМИ Ba^{2+} В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© 2022 г. Н. В. Барковский*

*Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна 2, Черноголовка, 142432 Россия
e-mail: barkov@issp.ac.ru

Поступило в Редакцию 9 сентября 2021 г.

После доработки 11 октября 2021 г.

Принято к печати 23 октября 2021 г.

С использованием методов рентгенофазового и химического анализа исследовано взаимодействие $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ионами Ba^{2+} в щелочной среде. В течение 1 ч при температуре кипения 10 М. раствора NaOH (140°C) образуются темно-зеленые псевдокубические фазы (a 4.271–4.272 Å) допированных натрием матричных оксидов бария–висмута(III,V) с перовскитоподобной структурой $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, с соотношением атомов Ba и Bi, равным 3:8, 4:9, 1:2, 9:11, 7:8 и 1:1. В допированных натрием фазах количество натрия переменное и составляет 1.4–4.7 ат% от суммы $\Sigma(\text{Ba},\text{Bi})$. Полученные образцы характеризуются средней степенью окисления висмута \bar{Bi} 4.49–4.84, что свидетельствует о частичном восстановлении Bi(V) в Bi(III) при взаимодействии $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [\bar{Bi} 5.00(2)] с ионами Ba^{2+} . Реакция протекает, вероятно, через стадию гидролиза NaBiO_3 .

Ключевые слова: оксид $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гомологические ряды, перовскитоподобные оксиды Ba–Bi–O, валентное состояние, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0044460X22010152

Сложные оксиды, включающие висмут(V), обладают набором ценных физико-химических свойств и находят применение благодаря своим сильным окислительным свойствам (катализ и органический синтез). Среди таких оксидов сегнетоэлектрики, топологические изоляторы (BaBiO_3) и высокотемпературные сверхпроводники ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$) [1] являются важными объектами изучения в физике конденсированного состояния. В последнее время выросло значение фотокатализаторов, необходимых для решения ряда экологических проблем, связанных с очисткой сточных вод и атмосферы от токсичных загрязнений. В решении этих проблем хорошо себя проявили сложные оксиды, включающие висмут(V) [2, 3], в частности оксиды щелочных (LiBiO_3 , KBiO_3 , NaBiO_3) и щелочноземельных металлов (SrBi_2O_6 , BaBi_2O_6) [4, 5]. Поиск новых оксидов-фотокатализаторов

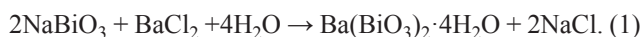
разложения как газообразных, так и жидких или растворенных в воде токсичных органических веществ – актуальная проблема.

Сложные оксиды щелочных металлов достаточно легко получают методами окислительного синтеза в щелочных растворах [6], однако замещение щелочного металла на щелочноземельный, в частности на барий, как показывает анализ литературных данных, не проходит гладко.

Несмотря на то, что синтез $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ впервые выполнен достаточно давно [6], структура этого гидратированного сложного оксида установлена недавно [7]. По данным рентгенографического исследования [8], для его структуры характерна гексагональная элементарная ячейка (пространственная группа не определена), а по данным синхротронной порошковой рентгеновской дифракции [7], $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет тригональную

элементарную ячейку (пространственная группа $P\bar{3}$), a 5.60382(6), c 7.4223(1) Å, состоящую из слоистых структур, сформированных октаэдрами BiO_6 , соединенными гранями, и промежуточного слоя из молекул воды, расположенных между двумя слоями атомов натрия, перпендикулярных к оси c .

Замещение натрия на барий протекало при кипячении NaBiO_3 с 15%-ным раствором BaCl_2 по обменной реакции (1) [6].



Оранжевому продукту реакции с соотношением, по данным химического анализа, $[\text{Bi(III)}]:[\text{Bi(V)}]:[\text{Ba}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:0.97:0.47:2.08$ (мол.) была приписана формула $\text{Ba}(\text{BiO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Сложный оксид получен при исходном отношении $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 3.0$. Индивидуальность полученного соединения не подтверждена рентгенографически.

В более поздних работах замещение натрия в NaBiO_3 на барий исследовали в образцах, полученных методом гидротермального синтеза. Взаимодействие NaBiO_3 с водным раствором BaCl_2 при 90–130°C в течение 1 нед приводило к светло-коричневому сложному оксиду бария–висмута(V) BaBi_2O_6 со структурой, аналогичной PbSb_2O_6 [9]. Позже он был получен из $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (вместо BaCl_2) в молярном соотношении 1:1.8 при 120°C [10]. Для гексагональной ячейки (пространственная группа $P\bar{3}1m$) BaBi_2O_6 рассчитаны параметры элементарной ячейки: a 5.57534(6) и c 5.7381(1) Å.

Из $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получен пирохлор с тетрагональной структурой [a 11.09(1), c 10.92(1) Å], содержащий барий, H_2O или группы OH^- , с постоянным соотношением атомов Ba и Bi [11]. Химический состав пирохлора соответствует формуле $\text{Ba}_{0.68}\text{Bi}_{3.05}\text{O}_{6.41}(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_{0.59}$, в которой отношение $[\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 0.22$, отсутствует натрий, а средняя степень окисления висмута \bar{Bi} 3.95 при наличии гидроксогрупп и \bar{Bi} 3.75 при их отсутствии. Темно-коричневый пирохлор образуется при 120–180°C в течение 2 сут из $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, взятых в молярном соотношении 1:10.

Черные монокристаллы гидроксида оксида бария–висмута(III,V) (\bar{Bi} 4.27) $\{\text{Ba}_{0.96}\text{Bi}_{0.86}\text{O}_{2.59}(\text{OH})_{0.41}, [\text{Ba}]:[\text{Bi}] = 1.12\}$ были выращены при 180°C в течение 2 сут из $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и значительного избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (мо-

лярное соотношение 1:100) [12]. В кристаллах с перовскитоподобной кубической ячейкой, a 4.2995(5) Å, отсутствовал натрий. Щелочная среда, которую создает введенный $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, и повышение температуры от 120 до 180°C способствуют формированию фазы со структурой перовскита.

Оксиды, полученные методом гидротермального синтеза в аналогичных условиях, существенно различаются по цвету, химическому составу и количеству Bi(V) . Незначительное изменение условий синтеза приводит к получению разных по структуре и составу сложных оксидов. В их кристаллах может присутствовать [6, 9] или отсутствовать натрий [11, 12]. Методом ионного обмена в гидротермальных условиях синтезирован [13] твердый раствор с минимальным замещением натрия барием $\text{Na}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{BiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0.11 \leq x \leq 0.36$. Реакция между $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и BaCl_2 в молярном соотношении 1:4 протекала при 90°C (наиболее низкая температура синтеза в гидротермальных условиях) в течение 2–20 дней. С увеличением продолжительности синтеза количество бария возрастает и выходит через 15 ч на плато ($x = 0.36$), т. е. в условиях проведенного эксперимента натрий замещался только на $\sim 1/3$. Максимальное количество натрия в продукте синтеза соответствовало формуле $\text{Na}_{0.78}\text{Ba}_{0.11}\text{BiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отношение $[\text{Ba}]:[\text{Bi}]$ изменялось в пределах $0.11 < x < 0.36$, однако суммарно $\Sigma(\text{Na},\text{Ba}) < 1$. Существование твердого раствора не доказано выполнением правила Вегарда. Средняя степень окисления висмута сохранялась неизменной (как в исходном $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), что что противоречит данным [11, 12], согласно которым синтезированные оксиды характеризуются меньшей, чем в исходном сложном оксиде, средней степенью окисления висмута (соответственно \bar{Bi} 3.95 и 4.27).

Таким образом, химический состав, средняя степень окисления висмута и структура продукта взаимодействия NaBiO_3 с солями бария и его гидроксидом определяется температурой, продолжительностью гидротермального синтеза и исходным Ba-реагентом; используемые соли имеют нейтральную реакцию водных растворов в отличие от $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

В ранее проведенных реакциях NaBiO_3 с водными растворами солей бария как в обычных, так и в гидротермальных условиях, фазообразование в системе $\text{NaBiO}_3\text{--Ba}^{2+}\text{--OH}^-\text{--H}_2\text{O}$ детально не исследовалось.

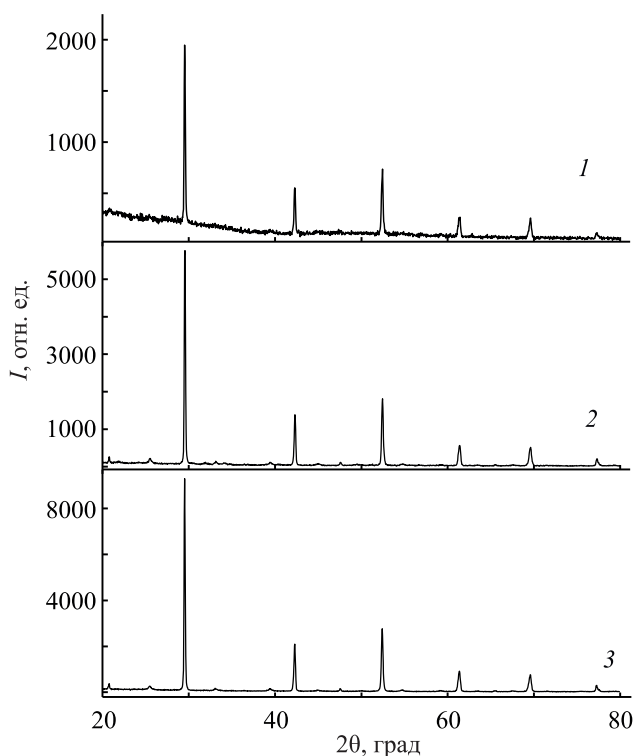


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции образцов, синтезированных в системе $\text{NaBiO}_3\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ из шихты с соотношением концентраций атомов Ва и Вi 0.5 (1), 1.0 (2) и 1.2 (3) в течение 0.5 (1) и 1.0 ч (2, 3).

Поэтому предстояло выяснить зависимость фазового состава конденсированного продукта синтеза от состава исходной шихты при исследовании реакции NaBiO_3 с ионами Ba^{2+} , которая протекала в течение 0.5–1 ч при температуре кипения 10 М. раствора NaOH ($\sim 140^\circ\text{C}$). Кратковременная термообработка при проведении аналогичных реакций ранее не применялась. Интервал исследуемых концентраций ограничен отношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}]$ от 0.5 до 1.2 (мол.), тогда как ранее исходные компоненты брали с большим избытком бария (от 1.8 [9] до 100 моль Ва на 1 моль Вi [12]). Используемый $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [12] практически всегда содержал примесь BaCO_3 в отличие от концентрированного раствора NaOH , который легко получить без карбонатов.

Фазовый состав сложного оксида, полученного в системе $\text{NaBiO}_3\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ так же, как и в ранее изученной системе $\text{KBiO}_3\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ [14], определяется отношением $[\text{Ba}]:[\text{Bi}]$ в шихте и временем термообработки. В течение 1 ч фор-

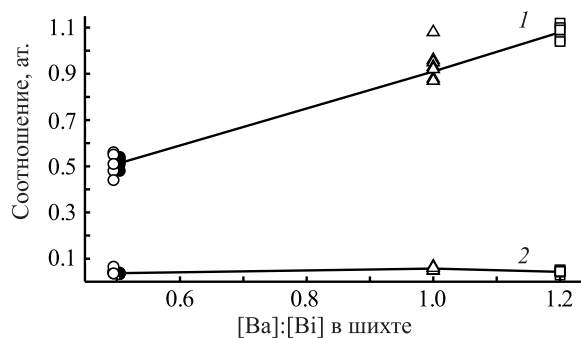


Рис. 2. Зависимость состава образцов (по данным ЛРСА), синтезированных в системе $\text{NaBiO}_3\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$, от отношения концентраций атомов Ва и Вi в шихте. Состав шихты (Ва:Вi): ● – 0.5 (0.5 ч), ○ – 0.5 (1 ч), △ – 1.0 (1 ч), □ – 1.2 (1 ч); 1 – $[\text{Na,Ba}]:[\text{Bi}]$, 2 – $[\text{Na}]:[\text{Bi}]$.

мируются псевдокубические темно-зеленые фазы (a 4.271–4.272 Å) оксидов бария-висмута(III,V) с перовскитоподобной структурой (рис. 1).

Приведенные спектры рентгеновской дифракции характеризуются узкими рефлексами и соответствуют однофазным образцам, поскольку примесные линии отсутствуют. Параметры элементарных ячеек полученных фаз (табл. 1) меньше аналогичных параметров фаз, синтезированных в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ [14], что обусловлено более высокой концентрацией в полученных сложных оксидах ионов Bi^{5+} , имеющих меньший ионный радиус, чем ионы Bi^{3+} . Полученные сложные оксиды имеют среднюю степень окисления висмута \bar{Bi} 4.49–4.84.

По данным локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), в синтезированных образцах находится натрий и отсутствует калий. По всей вероятности, примесь калия в используемом NaOH меньше примеси натрия в KOH , поэтому образцы сложных оксидов, полученных в системе $\text{KBiO}_{3-\delta}\text{-Ba}^{2+}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ [14] с использованием KOH , содержат натрий.

По катионному составу полученные сложные оксиды формально можно отнести к оксидам бария-висмута(III,V), допированных натрием, доля которого составляет 1.4–4.7 ат% от суммы $\Sigma(\text{Ba,Bi})$. По всей вероятности, синтезированные фазы (табл. 1) являются производными матричных ок-

Таблица 1. Фазовый состав образцов, синтезированных в системе NaBiO₃–Ba²⁺–ОН[–]–H₂O в течение времени τ

№ образца	Состав шихты, [Ba]:[Bi]	τ, мин	Параметр <i>a</i> (Å) и объем <i>V</i> (Å ³) ячейки	Катионный состав фазы (по данным ЛРСА)		\bar{Bi}
				[Na]:[Ba]:[Bi] = 1, ат.	(Σ[Na,Ba]):[Bi] = 1, ат.	
1	0.5	30		0.037:0.50	0.54	
				0.035:0.49	0.53	
				0.032:0.49	0.52	
				0.039:0.47	0.51	
				0.033:0.45	0.48	
2	0.5	60	4.272(2) 77.964(2)	0.036:0.52	0.56	4.49
				0.041:0.51	0.55	
				0.048:0.46	0.51	
				0.036:0.44	0.48	
				0.065:0.37	0.44	
3	1.0	60	4.271(1) 77.909(2)	0.047:1.03	1.08	4.84
				0.062:0.90	0.96	
				0.067:0.88	0.95	
				0.054:0.88	0.93	
				0.050:0.87	0.92	
4	1.2	60	4.2723(9) 77.980(2)	0.062:0.82	0.88	4.66
				0.060:0.81	0.87	
				0.052:1.07	1.12	
				0.029:1.07	1.10	
				0.040:1.06	1.10	
				0.047:1.04	1.09	
				0.046:1.00	1.05	
				0.045:0.99	1.04	

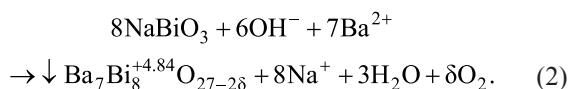
сидов гомологического ряда Ba_{*m*}Bi_{*m+n*}O_{*y*} с соотношениями [Ba]:[Bi] = 3:8 (0.38), 4:9 (0.44), 1:2 (0.50), 9:11 (0.82), 7:8 (0.88) и 1:1 (1.00) [15]. Фазы с отношениями [Ba]:[Bi] > 1.00, по данным ЛРСА, соотносятся с неуставленной фазой, промежуточной между фазами с отношениями 1.00 и 1.25. Таковыми могут быть фазы с соотношениями [Ba]:[Bi] = 11:10 (1.10), 21:20 (1.05) и 25:24 (1.04), условия возможного существования которых предстоит определить. Количество бария в синтезированных оксидах увеличивается с возрастанием его концентрации в шихте (рис. 2).

Применение метода ЛРСА позволило определить катионный состав оптически различных зерен в синтезированном образце. Методики, использованные в работах [11, 13], в которых исследуемые образцы переводили в раствор при обработке кислотами с последующим анализом

методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, дают усредненный валовый состав анализируемых образцов.

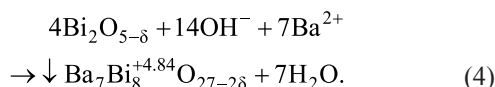
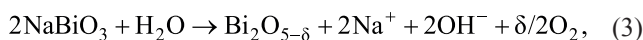
При проведении синтеза происходит частичное восстановление Bi(V)→Bi(III), ранее наблюдавшееся при гидротермальном синтезе [11, 12]. Как показывают данные ЛРСА, соотношение катионов Ba и Bi практически во всех фазах, формирующихся при синтезе, может быть соотносено с фазами Ba_{*m*}Bi_{*m+n*}O_{*y*}: [Ba]:[Bi] = 0.37 [(образец 2) с фазой 3:8 (0.38)], 0.44–0.46 [(образцы 1 и 2) с фазой 4:9 (0.44)], 0.47–0.52 [(образцы 1 и 2) с фазой 1:2 (0.50)], 1.03–1.04 [(образцы 3 и 4) с фазой 1:1 (1.00)], 0.87–0.90 [(образец 3) с фазой 7:8 (0.88)], 0.81–0.82 [(образец 3) с фазой 9:11 (0.82)].

Для образца 3, в котором несколько точек ЛРСА соответствуют фазе 7:8 (0.88), взаимодействие NaBiO₃ с ионами Ba²⁺ описывается уравнением (2).



Количество натрия в синтезированных сложных оксидах практически не коррелирует с соотношением [Ba]:[Bi] (рис. 2). В большом интервале соотношение концентраций $0.029 \leq [\text{Na}]:[\text{Bi}] \leq 0.067$ при [Bi] = 1 моль. Позиции натрия в структуре ячеек полученных фаз предстоит определить методами структурного анализа.

Малое количество натрия и структура полученных сложных оксидов свидетельствуют о том, что сложные оксиды формируются не на основе решетки ильменита NaBiO_3 . Вероятно, образование оксидов происходит в результате гидролиза NaBiO_3 в присутствии щелочи и ионов Ba^{2+} . Продукты гидролиза – простые оксиды висмута(III,V) Bi_2O_4 , $\text{Bi}_2\text{O}_{5-x}$. Высокая скорость реакции не позволяет идентифицировать в выделенных оксидах промежуточные фазы и разделить суммарный процесс на отдельные стадии. Гипотетически можно представить две идущие с высокой скоростью реакции: гидролиз NaBiO_3 (3) и последующее взаимодействие оксида висмута(III,V) с ионами Ba^{2+} (4).



В случае образования оксида Bi_2O_5 средняя степень окисления висмута в полученном оксиде была бы такой же, как и в исходном NaBiO_3 . Это наблюдается при взаимодействии NaBiO_3 с солями бария в водных растворах как при обычном кипячении [9], так и в условиях гидротермального синтеза [12]. Происходящие реакции – это классические реакции обмена, а не окислительно-восстановительные, как реакция (2).

В полученных из расплава или твердофазным синтезом при $p(\text{O}_2)$ 1 кПа оксидах гомологического ряда $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, в том числе с соотношениями [Ba]:[Bi] = 3:8–1:1, отсутствовал Bi(V), а средняя степень окисления $\overline{\text{Bi}}$ 3.00–3.01 [15]. В условиях настоящего эксперимента формируются фазы с 75–92% Bi(V). Возможно, при низкотемператур-

ном синтезе создаются условия для формирования фаз, обогащенных Bi(V) и включающих щелочной металл. Такие условия аналогичны воздействию высокого давления кислорода [$p(\text{O}_2) > 101$ кПа].

Таким образом, при взаимодействии $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с ионами Ba^{2+} ([Ba]:[Bi] = 0.5–1.2, мол.) при температуре кипения 10 М. раствора NaOH (140°C) образуются псевдокубические фазы (а 4.271–4.272 Å) оксидов бария-висмута(III,V) с перовскитоподобной структурой, допированных натрием [1.4–4.7 ат% от суммы $\Sigma(\text{Ba},\text{Bi})$]. Для формирующихся фаз матричными являются оксиды гомологического ряда $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ с соотношениями [Ba]:[Bi] = 3:8, 4:9, 1:2, 9:11, 7:8 и 1:1 [15]. Если в гидротермальных условиях для получения однофазных сложных оксидов образцы выдерживали длительное время (несколько дней и недель), применение раствора NaOH позволяет провести синтез за короткое время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами служили $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, а также NaOH (ХЧ) в виде насыщенного при комнатной температуре водного раствора (~10 моль/л). В 20 мл такого раствора, нагретого до 140°C, прибавляли ~1.5 г смеси NaBiO_3 с $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ заданного состава. Полученную смесь кипятили 30–60 мин. После охлаждения образовавшийся темно-зеленый осадок отмывали водой от щелочи, затем этанолом и отфильтровывали на стеклянном фильтре. В синтезированных образцах методом иодометрического титрования определяли среднюю степень окисления висмута $\overline{\text{Bi}}$ [16].

Спектры рентгеновской дифракции снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 с излучением $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и монохроматором. Для определения катионного состава образцов использовали локальный рентгеноспектральный анализ, выполненный на установке JXA-5. С этой целью порошки спрессовывали в таблетки и тщательно полировали поверхность. Относительные ошибки в определении бария, висмута и натрия – соответственно 1, 3 и 5%.

Спектр рентгеновской дифракции исходного $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответствует однофазному веществу со структурой ильменита. Методами иодоме-

трического и обратного перманганатометрического титрования [17] получены значения $\bar{V}i$ 5.00(2).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Барковский Николай Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3272-9712>.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (№ 0032-2018-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sleight A.* // *Physica (C)*. 2015. Vol. 514. P. 152. doi 10.1016/j.physc.2015.02.012
2. *Chang X., Gondal M.A., Yamani Z.H.A., Guangbin J.* // *Springer Series in Materials Science (SSMATERIALS)*. 2013. Vol. 186. P. 343. doi 10.1007/978-1-4614-8121-8_15
3. *Ramachandran R., Sathiya M., Ramesha K., Prakash A.S., Madras, G., Shukla, A. K.* // *J. Chem. Sci.* 2011. Vol. 123. N 4. P. 517. doi 10.1007/s12039-011-0080-9
4. *Kako T., Zou Z., Katagiri M., Ye J.* // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 198. doi 10.1021/cm0611284
5. *He R., Cao S., Zhou P., Yu J.* // *Chin. J. Catalysis*. 2014. Vol. 35. P. 989. doi 10.1016/S1872-2067(14)60075-9
6. *Von Sholder R., H.Stobbe* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1941. Bd 247. H. 4. S. 392. doi 10.1002/zaac.19412470404
7. *Saiduzzaman Md., Yanagida S., Takei T., Kumada N. Ogawa K., Moriyoshi C., Kuroiwa Y., Kawaguchi S.* // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. N 15. P. 8903. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b00799
8. *Aurivillius B.* // *Acta Chem. Scand.* 1955. Vol. 9. P. 1219. doi 10.3891/acta.chem.scand.09-1219
9. *Takei T., Haramoto R., Dong Q., Kumada N., Yonesaki Y., Kinomura N., Mano T., Nishimoto S., Kameshima Y., Miyake M.* // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol.184. P. 2017. doi 10.1016/j.jssc.2011.06.004
10. *Saiduzzaman Md., Yanagida S., Takei T., Moriyoshi C., Kuroiwa Y., Kumada N.* // *ChemistrySelect*. 2017. Vol. 2. P. 4843. doi 10.1002/slct.201700973
11. *Kumada N., Hosoda M., Kinomura N.* // *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 106. P. 476. doi 10.1006/jssc.1993.1307
12. *Jiang H., Kumada N., Yonesaki Y., Takei T., Kinomura N.* // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2009. Vol. 117. N 2. P. 214. doi 10.2109/jcersj2.117.214
13. *Kumada N., Kinomura N., Sleight A.W.* // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 122. P. 183. doi 10.1016/S0167-2738(99)00037-5
14. *Барковский Н.В.* // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. Вып. 9. С. 1427. doi 10.31857/S0044460X20090152; *Барковский Н.В.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 9. P. 1681. doi 10.1134/S1070363220090157
15. *Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К.* // *ЖНХ*. 1999. Т. 44. № 12. С. 2081; *Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 1999. Vol. 44. N 12. P. 1974.
16. *Барковский Н.В.* // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 167. doi 10.1134/S0044460X1902001X; *Барковский Н.В.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 2. P. 173. doi 10.1134/S1070363219020014
17. *Скориков В.М., Шевчук А.В., Неляпина Н.И.* // *ЖНХ*. 1988. Т. 33. № 10. С. 2467.

Reaction of NaBiO_3 with Ba^{2+} Ions in an Alkaline Medium

N. V. Barkovskii*

Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

**e-mail: barkov@issp.ac.ru*

Received September 9, 2021; revised October 11, 2021; accepted October 23, 2021

The process of the interaction between $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and Ba^{2+} ions in an alkaline medium was studied using X-ray diffraction analysis and chemical analysis. It was found that pseudo-cubic phases (a 4.271–4.272 Å) of barium-bismuth oxides(III,V) with a perovskite-like structure, doped with sodium, are formed within 1 h at the boiling temperature of ≈ 10 M. of NaOH solution ($\approx 140^\circ\text{C}$). For phases being formed, oxides of $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ homologous series with (Ba:Bi) 3:8, 4:9, 1:2, 9:11, 7:8, and 1:1 composition are matrix. In phases doped with sodium, the content of the latter is variable and is 1.4–4.7 at% $\Sigma(\text{Ba},\text{Bi})$. The obtained samples are characterized by the values of an average oxidation number of bismuth \overline{Bi} 4.49–4.84. This indicates partial reduction $\text{Bi(V)} \rightarrow \text{Bi(III)}$ during the interaction between $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [\overline{Bi} 5.00(2)] and Ba^{2+} ions. A possible mechanism of this reaction apparently proceeding through the stage of NaBiO_3 hydrolysis is discussed.

Keywords: oxide $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, homologous series, perovskite-like oxides of Ba–Bi–O, valence state, X-ray diffraction patterns