

А. В. Щенёв, К. И. Семенычев,  
С. Л. Китаев

## Термическая устойчивость смешанного оксида висмута

Оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  — одно из немногих висмутосодержащих соединений, в котором имеется как  $\text{Bi}(\text{III})$ , так и  $\text{Bi}(\text{V})$ .

В системе висмут-кислород, по данным работ [1-3], отмечено образование следующих фаз:  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Окислением тонких металлических плёнок висмута в области температур 450-500°C на воздухе авторы [4, 5] получили монооксид висмута, имеющий ромбоэдрическую искажённую структуру сфалерита с параметрами элементарной ячейки:  $a = 3,88$  и  $c = 9,71$  А. В работе [2] сообщается о получении  $\text{BiO}$  пропусканием воздуха через суспензию  $\text{Na}_3\text{Bi}$  в жидком аммиаке.

Оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  были синтезированы Ворслеем с сотр. [1] путём окисления суспензии полуторного оксида висмута хлором в кипящих растворах соды или гидроксида натрия.

Авторами [6] изучена часть диаграммы висмут-кислород в интервале температур 600-1200°C и концентрации кислорода 0-12,9%. В этих температурах и концентрационных пределах было обнаружено лишь соединение состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

В соответствии с данными работ [4, 7] с помощью термографических, рентгенографических и электронографических исследований в системе висмут-кислород выявлено несколько индивидуальных фаз в виде плёнок:  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_{2,3-2,4}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$ .

Таким образом, данные о существовании  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  в достаточной мере противоречивы. Отсутствие в ряде работ данных по рентгенофазовому и химическому анализам [1-2], а также недостаточная чистота исходных компонентов не позволяют считать выводы о составе образующихся в системе висмут-кислород фаз достаточно достоверными.

В некоторых работах, посвящённых исследованию оксидных систем с участием полуторного оксида висмута, подтверждается [8,9] вхождение висмута (V) в состав образующихся фаз, например,  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{\text{III}}\text{Bi}^{\text{V}}\text{O}_6$  или  $\text{Cd}_3\text{Bi}_{9,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_{18}$ .

В качестве одного из компонентов при синтезе таких (и подобных) соединений предположительно можно использовать смешанный оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_5$ ), в котором отношение  $\text{Bi}^{\text{III}}/\text{Bi}^{\text{V}}$  при обычных условиях равно единице.

Авторами в настоящей работе была поставлена цель исследования условий существования и термической устойчивости  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , одной из фаз системы висмут-кислород.

При исследовании термической устойчивости  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  нами были использованы термогравиметрический (ДТА), рентгенофазовый (РФА) и фазовый химический анализ. Химический анализ образцов проводили по методике, приведённой в [8].

Для проведения исследований нами был использован  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , синтезированный по методике [1] с использованием в качестве исходных веществ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaOH}$  классификации «ос.ч.». Состав образующегося соединения соответствует формуле  $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ .

При нагревании исходного образца смешанного оксида висмута на кривых ДТА имеется пять эффектов (рис.1). Два из них при температуре 148 и 350°C связаны с потерей массы. Первый эффект соответствует отщеплению одной молекулы воды, а второй — частичной потере кислорода.

Остальные температурные превращения происходят без потери массы образца. Теоретически в результате разложения исходного смешанного оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  должен образоваться полуторный оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , однако в действительности этого не наблюдается. Исходный образец, например, плавится при 605°C, а не при 830°C, как это должно быть в случае оксида висмута(III). Предварительный отжиг образца увеличивает температуру его плавления до 750-810°C в зависимости от температуры и продолжительности отжига (рис.2а).

При определении содержания висмута (V) в образцах было установлено, что количество его закономерно уменьшается от 43,36 масс. % в  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  при 25°C до 0,75 масс. % при 250°C и что каждой температуре соответствует определённое содержание пятивалентного висмута. Результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1  
Зависимость состава  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  от температуры

№ образца	Температура °C	Состав образца, масс. %		
		Bi (общий)	Bi <sup>IV</sup>	Bi <sup>III</sup>
1	25	86,72	43,36	43,36
2	100	67,93	32,88	35,05
3	150	70,49	22,96	37,53
4	200	81,16	13,79	67,37
5	250	81,26	0,75	80,51
6	300	79,81	-	79,81
7	350	83,47	-	83,47
8	400	83,92	-	83,92
9	500	84,17	-	84,17
10	600	84,63	-	84,63

В результате проведённого исследования методами РФА и фазового химического анализом было установлено, что образцы, содержащие в своём составе висмут (V), энергично взаимодействует с оксидом углерода (IV) как на воздухе, так и в интервале температур, давлений и концентраций.

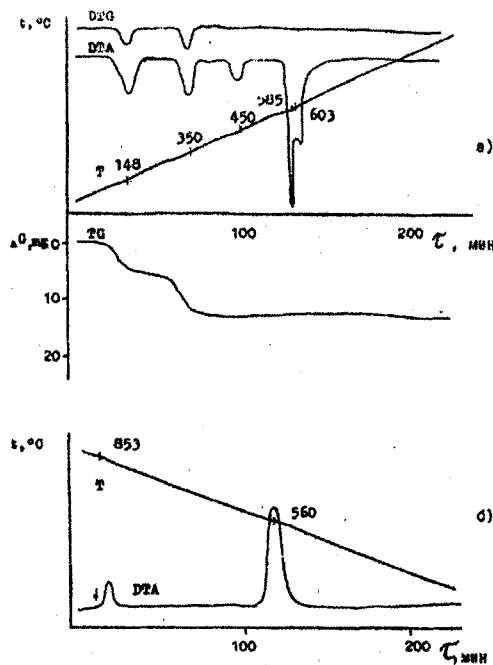


Рис.1. Кривые нагрева (а) и охлаждения (б) исходного образца  $\text{Bi}_2\text{O}_4$

На рис. 2б показана часть кривой охлаждения на воздухе образца  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , предварительно отожжённого в течение 24 ч при  $450^\circ\text{C}$ . Как следует

из кривой ТГ, образец при охлаждении от  $500$  до  $400^\circ\text{C}$  в течение  $200$  мин набрал массу  $1,9$  мг. Отсюда скорость прироста массы приблизительно равняется  $0,01$  мг/мин или  $0,57$  мг/час.

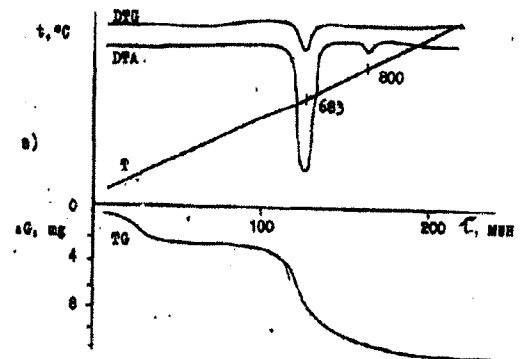
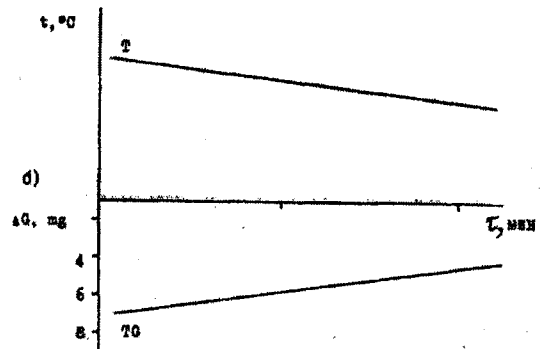


Рис. 2. а) Кривая нагрева образца  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , отожжённого при  $450^\circ\text{C}$  (24 ч.)



б) Прирост массы того же образца при охлаждении на воздухе

Концентрация  $\text{CO}_2$  в газовой фазе также прямо пропорционально связана со скоростью образования карбоната висмутила: при  $25^\circ\text{C}$  для образца  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  в атмосфере, содержащей около  $80\%$   $\text{CO}_2$ , отмечена скорость набора массы, равная  $1,76$  мг/час.

Конечным продуктом взаимодействия  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  с  $\text{CO}_2$  является карбонат висмутила  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Содержание иона  $\text{CO}_3^{2-}$  в таких образцах достигает максимальной величины  $11,76$  масс.%, что соответствует чистому карбонату висмутила. На различных этапах отжига образцов количество карбоната висмутила может быть различным — от нескольких десятых долей процента до максимального значения. Поскольку взаимодействие происходит на границе раздела фаз твёрдое-газ, то скорость этого взаимодействия весьма незначительна. Так, при отжиге образца в воздушной атмос-

фере при температуре 350°C постоянное значение содержания карбонат-иона в образце было достигнуто лишь через 80 часов. При более низких температурах (50 и 100°C) это время увеличивается до 80-120 суток.

Подводя итоги, следует отметить, что смешанный оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  остаётся малоизученным соединением. Применение его в качестве исходного компонента при твёрдофазном высокотемпературном синтезе соединений, содержащих висмут в различных степенях окисления (III и V), вряд ли возможно из-за низкой термической устойчивости. Однако не следует отвергать возможность использования  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  при синтезе таких соединений в более мягких условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Worsley R.P., Robertson P.W. Peroxides of Bismuth // J. Chim. Soc. 1920. V. 117. P. 63-67.
2. Watt G. W., More T. Some reaction of Trisodium Monobismutide in Liquid Ammonia // J. Amer.Chem.Soc. 1948. V. 70. N 3. P. 1197.
3. Рипан Р., Четуну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971. Т.1. 560 с.
4. Завьялова А.А. и др. Определение кристаллической структуры гексагональной фазы  $\text{BiO}$  // Кристаллография. 1965. Т.107. № 4. С. 480-484.
5. Завьялова А.А., Иманов Р.М. Электронографическое исследование фаз в системе  $\text{BiO}$  // Металлоиды — строение, свойства, применение. М.: Наука, 1971. С. 105-112.
6. Isecke B., Osterwald I. Gleichgewichtsumtersuchungen am System Wismut-Sauerstoff // Z. phys. Chem. (Brd) 1979. V. 115. P.17-24.
7. Napase M. G., Tare V.B., Bismas A. B. Oxidation of bismuth // Acta metallurg. 1967. V.15. N 1. P.131-133.
8. Шевчук А.В. Взаимодействие оксида висмута (III) с оксидами щёлочноземельных металлов. Дисс.... канд.хим.наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1987. 164 с.
9. Щенёв А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. Исследование метастабильного равновесия в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{CdO}$  // Ж.неорган.химии. 1988. Т33. № 3. С.721-723.