

Р. П. ОЗЕРОВ

ВОЛЬФРАМОВЫЕ И ВАНАДИЕВЫЕ БРОНЗЫ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 11 V 1954)

Несмотря на то, что в настоящее время вольфрамовые бронзы изучены еще далеко не полно, можно считать установившимся следующий взгляд на природу этих соединений.

Вольфрамовые бронзы представляют собой соединения окисла щелочного металла с окислами пяти- и шестивалентного вольфрама: $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{W}_2\text{O}_5 \cdot p\text{WO}_3$. Приняв $m = n$ (законность чего подтверждается рассмотрением их структуры), формулу можно переписать в виде Me_xWO_3 . В настоящее время известны вольфрамовые бронзы лития, натрия, калия, рубидия и цезия, причем с увеличением размера щелочного иона усложняется структура бронзы: от простейшей кубической структуры типа перовскита (¹⁻⁴) через два рода тетрагональных бронз (^{5, 6}) к гексагональным бронзам рубидия и цезия (⁷).

Сравнение структуры вольфрамовых бронз со структурой окислов вольфрама показывает, что простейшие бронзы типа перовскита построены на основе высшего окисла вольфрама WO_3 (внедрение ионов лития или натрия в пустоты, образованные соединенными вершинами октаэдрами WO_6), тогда как более сложные бронзы — тетрагональные и гексагональные — на основе промежуточного γ -окисла $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (слои из октаэдров, соединенных в многоугольники с числом сторон в 3, 4, 5 и 6 октаэдров).

Вольфрамовые бронзы являются соединениями с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Наиболее широкая область гомогенности была обнаружена у $\text{Na}-\text{W}$ -бронзы со структурой перовскита (^{2, 3}): величина x в этом случае может меняться в очень широких пределах от 0 до 1 (хотя бронзы с x , близким к 0 и 1, еще не изучены в достаточной мере). Изменение x приводит к тому, что средняя валентность вольфрама в бронзах колеблется от 5 (для NaWO_3 при $x = 1$) до 6 (для Na_0WO_3 при $x = 0$).

Переменная валентность атомов вольфрама приводит к тому, что бронзы являются хорошими проводниками электрического тока, причем проводниками электронного типа (⁸) — факт, чрезвычайно примечательный для соединений окисного характера. Проводимость в этом случае объясняется передачей электронов между атомами вольфрама с различной валентностью.

Переменная валентность вольфрама сказывается на цвете бронз. Теперь установлено (⁹), что их цвет не зависит от атома щелочного металла, а зависит только от средней валентности вольфрама (табл. 1).

Еще в меньшей степени, чем вольфрамовые бронзы, изучены ванадико-ванадаты. Однако в литературе высказывались уже предположения о том, что ванадико-ванадаты являются соединениями, сходными с вольфрамовыми бронзами. Действительно, ванадико-ванадаты представляют собой соединения типа $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{V}_2\text{O}_4 \cdot p\text{V}_2\text{O}_5$, где Me — атом щелочного металла. Так же как и у вольфрамовых бронз, положив $m = n$, эту формулу можно переписать в виде $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Видно, что формула ванадико-

Зависимость цвета вольфрамовых бронз от средней валентности вольфрама

Соединение	Средн. заряд	Дефект заряда	Цвет
$K_{0,33}V_2O_5$	4,83	0,17	Черн. с син. отли- вом
$K_{0,27}WO_3$ (гексагональная)	5,73	0,27	Темносин.
$Na_{0,28}WO_3$ (тетрагональная)	5,72	0,28	Сине-фиолет.
$Na_{0,32}WO_3$ (кубическая)	5,68	0,32	" "
$Na_{0,46}WO_3$ (кубическая)	5,54	0,46	Красно-фиолет.
$K_{0,57}WO_3$ (тетрагональная)	5,43	0,57	" "
$Na_{0,64}WO_3$ (кубическая)	5,36	0,64	Оранжево-красн.
$Na_{0,93}WO_3$ (кубическая)	5,07	0,93	Золотисто-желт.

ванадата аналогична формуле вольфрамовой бронзы с учетом того, что вместо высшей формы окисления вольфрама WO_3 в ней присутствует высшая форма окисления ванадия V_2O_5 .

Если имеющиеся в литературе данные о химическом составе ванади-ко-ванадатов (чаще всего натрия и калия) пересчитать к величине x , то значения его будут колебаться в пределах от 0,16 до 0,50, что соответствует наиболее часто встречающимся величинам x у вольфрамовых бронз.

Ванади-ко-ванадаты были получены при изучении систем $KVO_3 - V_2O_5$ и $Na_2SO_4 - V_2O_5$ *. Рентгенографически было установлено, что в обеих системах — калиевой и натриевой — при различной концентрации указанных компонент, в различных условиях охлаждения, на воздухе и в вакууме получалось только одно соединение, которое выделялось из расплавов при застывании в виде длинных плоских игл темносинего цвета с металлическим блеском; химический анализ показал, что это соединение имеет состав, близкий к $K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ или иначе ($K_{0,33}V_2O_5$). Другими словами, была установлена единственность образующегося соединения, а также изоморфность калия и натрия в полученном ванади-ко-ванадате.

Из лауэграмм был определен класс симметрии соединения $C_{2h} - 2/m$. Измерение размеров элементарной ячейки ванади-ко-ванадата калия, произведенное при помощи камеры РКОП на медном излучении, дало следующие цифры: $a = 9,92$ Å, $b = 3,60$ Å, $c = 15,2$ Å. Моноклинный угол определялся гониометрически; он оказался равным $\beta = 109,4^\circ$. Из рентгенограмм порошка и камеры фотографирования обратной решетки был найден закон погасания: на рентгенограммах присутствовали рефлексы с $l + k = 2n$ и $k = 2n$. Этот закон приводит к трем пространственным группам: $G_{2h}^3 - C2/m$, $C_s - m$ и $C_2 - 2$. По ряду соображений была выбрана центросимметричная группа $C_{2h}^3 - C2/m$. Измеренная пикнометрически плотность оказалась равной 3,6. Это соответствует одной частице $K_2V_{12}O_{30}$ в элементарной ячейке. Рентгеновская плотность равна 3,77.

В ванади-ко-ванадате ванадий имеет среднюю валентность между 4 и 5. Измерения сопротивления ванади-ко-ванадатов показали, что они, так же как и вольфрамовые бронзы, являются проводниками электронного типа. Было обнаружено ⁽¹²⁾, что наилучшей проводимостью обладают образцы с соотношением $V(IV) : V(V) = 1 : 5$, т. е. ванади-ко-ванадат

* Было установлено также, что в системе $K_2SO_4 - V_2O_5$ ванади-ко-ванадаты образуются лишь в совершенно незначительных количествах ⁽¹⁰⁾; это находится в соответствии с результатами работы Каннери ⁽¹¹⁾, который выяснил наибольшую склонность натрия образовывать эти соединения.

$N_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$. Соединение этого же состава чаще всего упоминается в литературе; это же соединение было получено при исследовании указанных выше систем.

Средняя валентность ванадия в этом соединении 4,83. Если рассматривать цвет вольфрамовых бронз и ванадико-ванадатов как функцию дефекта валентности (максимальная валентность минус средняя, см. табл. 1), то видно, что цвет ванадико-ванадата $K(Na)_{0,33}V_2O_5$ укладывается в ту же зависимость, что и цвет вольфрамовых бронз.

Выше уже указывалось, что простейший тип вольфрамовой бронзы (перовскит) образуется на основе высшего окисла вольфрама WO_3 . Можно предположить, что простейший ванадико-ванадат образуется также на основе высшего окисла V_2O_5 . Это тем более вероятно, что в структуре V_2O_5 , построенной из слоев значительно деформированных октаэдров, имеются октаэдрические дыры, куда может поместиться по крайней мере самый маленький щелочной ион лития.

Описанный ванадико-ванадат принадлежит, следовательно, не к самому простому типу. Анализ структуры окисла ванадия $V_{12}O_{26}$ ⁽¹⁵⁾ и сравнение его рентгеновских данных с приведенными выше данными для $(KNa)_{0,33}V_{12}O_{30}$ позволяет предположить, что полученный ванадико-ванадат образован на основе промежуточного окисла ванадия $V_{12}O_{26}$ (так же как тетрагональные и гексагональные бронзы на основе промежуточного окисла вольфрама $W_{18}O_{49}$). Это предположение подтверждается построением проекции межатомных векторов $P(xOy)$.

Базируясь на описанном сходстве, можно предположить у ванадико-ванадатов, как и у вольфрамовых бронз, наличие нескольких структурных типов, усложняющихся в зависимости от размера щелочного иона. Это сходство является также достаточным аргументом, чтобы предложить для ванадико-ванадатов наименование ванадиевых бронз.

Необходимо отметить еще, что сходство между вольфрамовыми и ванадиевыми бронзами дополняет известное сходство кристаллохимии окислов указанных металлов.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Г. С. Жданову, Г. А. Гольдеру и В. В. Илларионову за ценные указания и помощь в работе. Благодарю также Е. В. Кильдишеву за проведение ряда химических анализов.

Поступило
7 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. E. Straumanis, S. S. Hsu, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4027 (1950).
² G. Hägg, Zs. phys. Chem., **29**, 192 (1935). ³ M. E. Straumanis, J. Am. Chem. Soc., **71**, 669 (1949). ⁴ A. Magneli, R. Nilson, Acta Chem. Scand., **4**, 398 (1950). ⁵ A. Magneli, Ark. f. Kemi, **1**, 213 (1949). ⁶ A. Magneli, ibid., **1**, 269 (1949). ⁷ A. Magneli, Acta Chem. Scand., **7**, 315 (1953). ⁸ E. J. Huibhegtse, D. B. Barker, G. C. Danielson, Phys. Rev., **84**, 142 (1951). ⁹ A. Magneli, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, (4), **14**, No. 8 (1950). ¹⁰ Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, Р. П. Озеров, Е. В. Кильдишева, ЖОХ, **24**, 23 (1954). ¹¹ G. Canneri, Gazz. Chim. Ital., **58**, 6 (1928). ¹² H. Flood, H. Srrum, Tids. Kjemi. Berg. Met., **3**, 55 (1943). ¹³ F. Aebi, Helv. Chim. Acta, **31**, 8 (1948).