

Li-V

B - 4 - 311 - X

1944

 LiVO_3 Schmitz - Dreumont O,
Schmitz S.Zeitschrift für
anorganische Chemie,
Band 252, 1944

Aus. Li F

$$T_m = 621 + 243 =$$

X-5236

1944

LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiVO₃, KVO₃,
NaF, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr
(Tm)

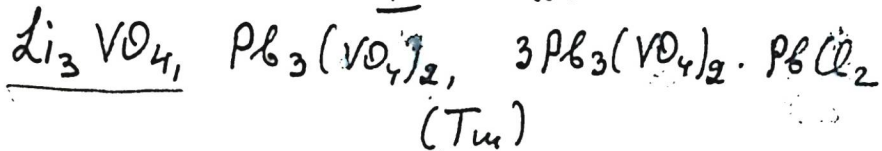
Schmitz-Dumont O., Schmitz E.,
Z. anorgan. und allgem. Chem.,
1944, 252, 329-353

Circ. 500

B. Kern, 18-ke

VII - 5621

1953



Буханова Г.А., Алешкина Н.Н.,

Докл. АН СССР, 1953, 88, 819-820

Б

РМХ, 1953, №2, 1450

Li_2VO_4 (Tr)

Бурмистров К.М., Утёмов В.А.,
Симанов Ю.П.,

В сб. "Исслед. в обл. химии урана"

М., Моск. ун-т, 1961,

55-58

ГОТ. К. В.

1961

352 - X

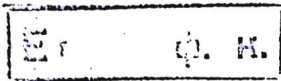
$3V_2O_5 \cdot Li_2O$, $V_2O_5 \cdot 3Li_2O$, $V_2O_5 \cdot Li_2O(Tm)$

Kohlmuller R., Martin J.

Bull.Soc.chim.France, 1961, N 4,
748-755

Equilibres liquides ...

Be



1962

~~Li-Vanadate~~

Li₂O-V₂O₅ Reisman A., Mineo J.,
Y. Ph. Ch., 1962, 66, 1181

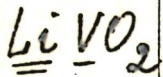
=

Исследование соединений в
окисных системах. Системы

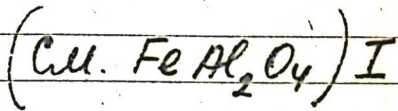
системы

Li₂O-V₂O₅

BP 306-X



Kunnmann W. ugp. 1963
J. Phys. and Chem. Solids,
24, N12, 1535



LiV_2O_5

23 Б258. Кристаллическая структура ванадиево-литиевой бронзы LiV_2O_5 . Galy Jean, Hardy Antoine. Structure cristalline du bronze de vanadium—lithium LiV_2O_5 . «Acta crystallogr.», 1965, 19, № 3, 432—435 (англ.)

1965

Проведено рентгенографич. исследование (методы качания, ретиграфа и прецессии) бронзы LiV_2O_5 . Параметры ромбич. решетки: a 9,702; b 3,607; c 10,664 Å, ρ (эксп.) 3,35; ρ (выч.) 3,38; $Z=4$, ф. гр. $Pna 2_1$. Структура определена методами суперпозиции проекций Паттерсона, синтезами Фурье и уточнена диагональным приближением до $R=0,18$ для 244 отражений. Атомы V расположены в центрах тригон. дипирамид из атомов O. Дипирамиды эквивалентных атомов ($V_{(1)}$ или $V_{(2)}$), соединенные в пары общим ребром, образуют цепи, параллельные оси O_y . Вдоль оси O_x эти цепи соединены через вершины дипирамид неэквивалентных атомов, образуя слои из цепей, между к-рыми размещаются атомы Li. Координац. полиэдр — Li-октаэдр. Связь слоев в трехмерный каркас структуры атомами Li обуславливает у LiV_2O_5 более высокую т. пл. и твердость, чем у V_2O_5 . 3. Пудовкина

Крест.

стр-ра

X. 1966. 23

$\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

1966

$\text{NaVO}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$; KVO_3 , RbVO_3 , CsVO_3 , (Tm)

X-5985

АА. Lăteanu C., Lukács I., Strusievici C.

Omagine acad. prof. Răzvan Ripan, Bucuresti,

1966, 333-336 (нем.)

~~Латко~~ Über die Vanadate. VI. Der Polymerisationsgrad
des Metavanadations. $(\text{VO}_3)_n^{n-}$

РИИ.Хим., 1967

7374

ЕСТЬ Ф. К.

5

φ

1964

~~V₂O₅~~

LiVO₃

39-1-3994

T_m

11 Б742. Ванадиевые соединения щелочных металлов, их образование в системе $V_2O_5-MeVO_3$ и идентификация. Фотиев А. А., Алямовский С. И., Глазырин М. П., Баусова Н. В. «Тр. Ин-та химии. Уральский фил. АН СССР», 1967, вып. 14, 29—40

На основании данных рентгеновского, оптич., спектроскопич., термографич. и хим. методов анализа рассмотрены результаты изучения состава, условий синтеза и некоторых свойств соединений, образующихся в системе $V_2O_5-MVO_3$, где $M=Li, Na, K, Pb, Cs$. При кристаллизации расплавов в области 14,3 мол.% M_2O в системах, содержащих Li, Na и K, образуются хим. соединения ванадиевые бронзы типа MV_6O_5 (α -фаза), представляющие собой непрозрачные призматич. кристаллы черно-синего цвета моноклинной сингонии с сильным металлич. блеском. Образование β -фазы, содержащей 2—5% V^{4+} и так-

X. 1968. 11

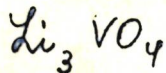


+4

X

же относящейся к классу ванадиевых бронз типа $MV_4O_{10,5-x}$, где $x \approx 0,1-0,3$, наблюдается при кристаллизации в области 20% M_2O , где $M=K, Rb, Cs$. Плавнение $\beta_{K,Rb}$ -фаз, устойчивых при низких т-рах, происходит при 528° и 498° и сопровождается разложением на V_2O_5 и расплав, β_{Cs} -фаза существует только в области т-р $490-530^\circ$, ниже которых происходит распад на V_2O_5 и CsV_3O_8 . В области 25% M_2O в системах K, Rb, Cs образуется γ -фаза (MV_3O_8), устойчивая при низких т-рах и плавящаяся с разложением (γ_K при 486°) или без разложения (γ_{Rb}, γ_{Cs} при 510 и 476° соотв.). δ -Фаза образуется в области составов, соотв-щих 27—31% Li_2O , 27—30% Na_2O , и 32—35% K_2O . δ -Фаза, имеющая общую ф-лу $M_2V_5O_{13,5-x}$, содержит V^{4+} и относится к классу ванадиевых бронз. $\delta_{Li}, \delta_{Na}, \delta_K$ -фазы плавятся с разложением соотв. при $595, 530$ и 450° . $\epsilon_{K,Rb}$ -Фаза общей ф-лы $M_3V_5O_{14}$ устойчива в низкот-рной обл. и плавится с разложением на δ_K - и γ_{Rb} -фазы и расплав соотв. при 405 и 387° . Наоборот, ϵ_{Cs} -фаза устойчива лишь в высокот-ном интервале. Метаванадаты щелочных металлов (σ -фаза) плавятся без разложения при т-рах 622° (Li), 621° (Na), 518° (K), 557° (Rb), 638° (Cs). Уменьшение т-ры плавления связано с увеличением межатомных расстояний $Me-X$ (Li, K), увеличение (Rb, Cs) связано с перестройкой структуры. Полученные данные обсуждаются с точки зрения взаимного влияния атомов.

А. Розанов



Tarte P.

1967

J. Inorg. and Nucl. Chem.,
29, n. 4, 915.

Изоморфизм и полимор-
физм соединений Li_3PO_4 ,
 Li_3AsO_4 и Li_3VO_4 .
(см. Li_3PO_4)

1968

Li-metavan-
HaganT_m

01956n Phase composition and diagram of a vanadium pentoxide-lithium vanadate(V). Fotiev, A. A.; Glazyrin, M. P.; Bausova, N. V. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1968, 13(7), 1936-40 (Russ). In the system V_2O_5 - $LiVO_3$, the chem. anal. confirmed the existence of 2 intermediate compds.: LiV_6O_{15} and $LiV_{2.5}O_{6.75-x}$. The V systems have a strong tendency to supercooling which is probably due to the low rate of nucleus formation of the solid phase. With fast decrease of temp. in the supercooled melt in the region of ≤ 23 mole % Li_2O , crystals of the Li-V bronze LiV_6O_{15} are formed. Further cooling leads to crystn. of V_2O_5 and $LiV_{2.5}O_{6.75-x}$ which leads to the formation of nonequil. 3-phase compns. LiV_6O_{15} can be obtained in pure form by treating a melt contg. 14-17 mole % Li_2O with a 1:1 HCl soln. in air $LiV_{2.5}O_{6.75-x}$ is stable at low temps., melts with decompn. at 585° , and it can be sepd. by treating a eutectic mixt. (40 mole % Li_2O) with ammonia solns. after complete dissoln. of Li metavanadate. Crystals in 4 simple forms are formed: pinacoids (100); (010), orthorhombic prisms (101) with an angle of 40° at the vertex, and and orthorhombic prisms (011) with an angle of $130-132^\circ$ at the vertex. The m.p. of Li metavanadate is 621° . 15 references. L. Holl

C. A. 1968. 69. 16

Xi VO₂

Ttr

[BP-7148-VI]

1969

Williams M. W.
Chamberland B. L.

Analyt. Chem., 41 (14),
2084.

(see. 4d) I

91212.8137

Ch

LiVO_2 , BaTiO_3 , CrO_2 ,
 LaGaO_3 , Gd , Ni , FeO
(Tr)

1969
VI - 7148

Williams Henry W., Chamberland Bertrand
L. Determination of curie, néel, or
crystallographic transition temperatures
via differential scanning calorimetry.

"Analyt. Chem.", 1969, 41, N 14, 2084-2086
(англ.)

1203 1209

1213

1224

ВІНИТИ

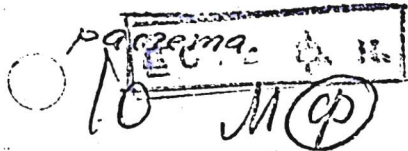
извл. методы вакуудаты (ДНХ) 1970
 Li_3VO_4 , Na_3VO_4 , K_3VO_4 , Rb_3VO_4 , Cs_3VO_4
Ротиев А.В., Головкин Б.П. 10

Тр. Ин-та химии Уральск. фил. АН СССР,
1970, вып. 20, 37. X5339

Определение теплот образования
вакуудатов изологичнх металлов методами
сравнительного

РНХ Хим., 1971

105555



Li₃VF₆

ВФ - 6950 - X

1971

13 Б819. О соединениях α - и β -Li₃MeF₆. Ma s's a W.,
R ü d o r f f W. Über α - und β -Li₃MeF₆-Verbindungen.
«Z. Naturforsch.», 1971, 26 b, № 12, 1216—1218 (нем.,
рез. англ.)

Соединения Li₃MF₆ (I) (M=Al, Ga, Ti, V, Cr или Fe)
получены нагреванием до 600—800° в атмосфере Ar или
в запаянных ампулах из Pt стехиометрич. смесей безв.
LiF и MF₃. Продукты изучены рентгенографически (ме-
тодами порошка, качания и Вейссенберга). При быст-
ром охлаждении от 600—800° образуется α -форма I
с ромбич. структурой, при медленном охлаждении об-
разуется (кроме M=Cr) β -форма I с монокл. структу-
рой, ф. гр. C_{2h}⁶ или C_s⁴ (Cс). При M=Cr в обоих слу-
чаях образуется α -форма. Параметры решеток и пикно-

T_{t2}

X. 1972. 13

метрич. величины плотности для α - и β -форм I табу-
лированы. Для Li_3VF_6 методом ДТА показано, что
 α -форма устойчива при комнатной т-ре, при 310°
 α -форма переходит в β -форму, к-рая при 565° перехо-
дит в γ -форму. На основании большей величины плот-
ности α -формы по сравнению с β -формой сделан вы-
вод, что для всех изученных I α -форма является низ-
кот-рной и β -форма — высокотемпературной.

И. Н. Семенов

$\text{Li}_2\text{V}_{40}\text{O}_{99}$.

1972.

106209e Oxygen vanadium bronzes of lithium. Volkov, V. L.; Surat, L. L.; Fotiev, A. A. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1972, 17(6), 1529-32 (Russ). The system V_2O_5 - Li_2CO_3 forms $\text{Li}_2\text{V}_{40}\text{O}_{99}$, $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Li}_2\text{V}_6\text{O}_{13.3}$. The electrochem. study of the system in fused electrolyte ($0.85\text{-ZrO}_2 + 0.15\text{CaO}$) shows that Li^+ affects the dissocn. of V_2O_5 in two different ways: (1) by catalyzing the reaction $3\text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{V}_3\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ and (2) by affecting the equil. pressure of O above the system. The Gibbs free energy of the formation of these compds. is calcd.

ΔG.f.

C.A. 1972. 77. N 16

1972

$\text{Li}_x\text{V}_{40}\text{O}_{99}$

18 В9. Кислородные ванадиевые бронзы лития. В.о.л.-ков В. Л., Сура т Л. Л., Фотнев А. А. «Ж. неорган. химии», 1972, 17, № 6, 1529—1532

Изучен фазовый состав продуктов взаимодействия пятиокиси ванадия с карбонатом лития в вакууме. В указанных условиях образуются ванадиевые бронзы состава $\text{Li}_x\text{V}_{40}\text{O}_{99}$ ($1,8 \leq x \leq 2,6$), $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{15}$ ($0,66 \leq x \leq 1,65$), $\text{Li}_x\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ ($1,9 \leq x \leq 2,5$). Методом измерения э. д. с. электрохим. цепи с тв. электролитом ($0,85 \text{ZrO}_2 \cdot 0,15 \text{CaO}$) определены области существования бронз в зависимости от т-ры и парц. давл. кислорода в газовой фазе. На основании этих данных рассчитаны стандартные изменения энергий Гиббса и теплоты р-ций. Соединения изучены методом рентгенофазового анализа. Резюме

ΔH
 ΔG

X. 1972. 18

Li_3VO_4

1972.

144852s Crystal chemistry of tetrahedrally coordinated oxides. Lithium orthophosphate derivatives. West, A. R.; Glasser, F. P. (Dep. Chem., Univ. Aberdeen, Old Aberdeen, Scot.). *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ.* 1972, No. 364, 457-69 (Eng). Recent work on the simple isotypes of Li_3PO_4 and on the crystal chemistry and stoichiometry of some of the more complex deriv. structures is discussed. Substances that are Li_3PO_4 -type include Li_3VO_4 and Li_3AsO_4 and are readily synthesized by direct solid-state reaction of the constituent oxides or by hydrothermal reaction. The at. positions of the O approx. more nearly to hcp. layers in the low form than in the high, and 1 set of Li and 1 set of P atoms occupy different sets of tetrahedral holes in the 2 structures. These differences are largely confined to displacements occurring in the [001] direction. During the high $\rightleftharpoons$ low transformation, half of the cations jump from 1 set of tetrahedral sites to another, and the O framework changes slightly. A no. of compds. were prepd. which had one, or both, the high- and low-structure types. These include substances where $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn},$ and Co and where $\text{X} = \text{Si}^{4+}$ and Ge^{4+} in $\text{Li}_2\text{M}^{2+}\text{XO}_4$. In all cases where both high and low polymorphs could be prepd. from the same compn., the low-type phases were stable at the lower temps. The intermediate phases often underwent further structural distortion during quenching to ambient. The possibilities of making other substitutions, by replacing $\text{Li}^+, \text{M}^{2+}$ by Al and Ga^{3+} are also discussed.

I. C. Joshi

C.A. 1972
77 v22

(+) ☒

LiF-VF₃

1973

Давыдов В. А., Сидоров Л. Н.

(ф)

"Материалы Всесоюзной
конференции," Минск, 1973,
май 24-26, стр 61-63.

LiVF_4

ВФР $\bar{X}$ - 8116.

1973

7 Б811. Масс-спектральное исследование системы $\text{LiF}-\text{VF}_3$. Давыдов В. А., Сидоров Л. Н. (Редколлегия «Ж. физ. химии» АН СССР). М., 1973. 17 с., ил., библиогр. 9 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 14 ноября 1973 г. № 7294-73Деп.).

$\Delta H_{\text{диссоц.}}$

Методом изотермич. испарения изучена система $\text{LiF}-\text{VF}_3$. В насыщ. паре системы наряду с молекулами LiF , Li_2F_2 , Li_3F_3 и VF_3 обнаружена комплексная молекула LiVF_4 . Определены парц. давления компонентов пара в зависимости от состава конденс. фазы, рассчитаны активности фторида лития, трифторида ванадия и термодинамич. св-ва расплава при $t_{\text{ре}} 1150^\circ \text{K}$. Построена диаграмма состав — общее давление. Энтальпия диссоциации молекулы LiVF_4 вычислена по II и III законам термодинамики, соотв-щие величины составляют ΔH_{1040}° (II) = $68,3 \pm 3$ ккал/моль, ΔH_{1150}° (III) = $63,7 \pm 4$ ккал/моль.

Автореферат

Х. 1974 N 7

LiVO_3

1973
5 Б458. Кристаллическая структура метаванадата лития. Mahé Paulette, Mme, Lee Marie-Renée, Mme, Structure cristalline du métavanadate de lithium. «C. r. Acad. sci.», 1973, C277, № 8, 307—309 (франц.)

Изучена крист. структура монокристаллов LiVO_3 , полученных кристаллизацией из расплава эвтектики системы $\text{LiVO}_3 - \text{BaV}_2\text{O}_6$. По данным, полученным в камере Вейсенберга, кристаллы относятся к монокл. сингонии, ф. гр. Cc, параметры решетки: a 10,18, b 8,41, c 5,873 Å, β $110^\circ 48'$, $Z=8$, ρ (изм.) 2,98. Структура уточнена МНК до $R=0,14$. Исходя из рентгенографич., а также ЯМР- и ЭПР-спектроскопич. исследований, структура сходна со структурами диопсида и сподумена. В основе структуры лежат цепи $(\text{VO}_3)_n^{n-}$, образованные тетраэдрами VO_4 , связанными общими вершинами. Цепи вытянуты вдоль оси z . Атомы Li расположены в тетраэдрич. пустотах и связывают цепи между собой. Расстояния V—O в тетраэдрах 1,65—2,03 Å, расстояния O—O 2,79—3,08 Å. Приведены координаты атомов.

крист.
структура

X. 1974

N 5

М. Б. Варфоломеев

LiVO_3

Крист.
структ.

14 Б449. Кристаллическая структура LiVO_3 . Shap-
non Robert D., Calvo Crispin. Crystal structure
of LiVO_3 . «Can. J. Chem.», 1973, 51, № 2, 265—273
(англ.; рез. франц.)

1973

Методом Бриджмена получены крупные (~ 1 мм) кристаллы LiVO_3 (I). Порошковая рентгенограмма (λ Cu, внутренний стандарт — KCl) проиндиферирована в ячейке с a 10,158(2), b 8,4175(9), c 5,8853(9) Å, β 110,48(2)°, $z=8$, ρ (выч.) 2,985, ρ (изм.) 3,005. По монокрист. данным (рентгенограмма качания) возможны ф. гр. Cc или C2/c, по аналогии с $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ выбрана ф. гр. C2/c. Расстояния V—O (1,821, 1,795, 1,662 и 1,628 Å) в среднем согласуются по суммарной силе связи с эмпирич. данными. Отмечено сильное различие расстояний между атомами O и структурно неэквивалентными атомами Li [2,153(3) и 2,284(3) Å]. Проведено сравнение ср. октаэдрич. расстояний M—O для соединений Li и Mg. В I отклонение радиуса атома Li от среднего из наблюдаемых значений является максимальным среди всех др. соединений Li и находится на уровне максим. значения для соединений Mg.

С. Ш. Шильштейн

X. 1973 № 14

$\text{Li}_2\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{15}$

1973

(T_m)

(+2)



C 41973

79, N24

140218h Lithium vanadate-molybdenum trioxide, sodium vanadate-molybdenum trioxide, and potassium vanadate-molybdenum trioxide systems. Slobodin, B. V.; Mokhosoev, M. V.; Kabanova, N. G. (Donetsk. Gos. Univ., Donetsk, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1973, 18(8), 2231-3 (Russ). Phase diagrams of the binary systems MoO_3 - MVO_3 , where M is Li, Na, or K, are given. The system LiVO_3 forms $\text{Li}_2\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{15}$ congruently m. 665° and forming 1 eutectic with LiVO_3 at 30 mole % MoO_3 and 555° and 1 eutectic with MoO_3 at 78 mole % MoO_3 and 635°. The system of KVO_3 behaves analogously to the LiVO_3 system. The $\text{Na}_2\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{15}$ congruently m. 668°, forms a eutectic with MoO_3 at 637° and a eutectic with NaVO_3 at 554°. The system of KVO_3 is most complex. It forms 4 compds., at 7:3, 3:2, 2:3, and 1:7 mole ratio of KVO_3 : MoO_3 . The 7:3 compd. congruently m. 430° and forms eutectics with KVO_3 at 420° and 15 mole % MoO_3 . The 3:2 and 1:7 compds. melt with decompn. at 442 and 680°, resp., and the 2:3 compd. at 541°. The intensities and interplanar distances of the x-ray diffraction and the ir absorption max. of the compds. forming in the investigated systems are given.

LiVO_3

1973

парам.
решетки

12 Б391. Повторное определение параметров решетки LiVO_3 . Swanson Rosemarie, Martin George W., Feigelson Robert S. Revised unit cell parameters for LiVO_3 . «J. Cryst. Growth», 1973, 20, № 4, 306 (англ.)

Сообщается об ошибочном определении параметров монокл. решетки состава LiVO_3 (I), проведенном ранее (РЖХим, 1972, 22Б353). Приводятся новые значения параметров: a 9,542, b 8,406, c 5,874 Å, β 93,33°. Результаты подтверждают лит. данные об изоструктурности I и $\alpha\text{-NaVO}_3$. П. И. Лазарев

X. 1974 N 12

Li_{0.33}V₂O₅

1973

118833h Phase transformation in the lithium oxide-vanadium pentoxide-vanadium tetroxide system. Volkov, V. L.; Surat, L. L.; Fotiev, A. A.; Koksharova, I. U. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1973, 47(6), 1558-60 (Russ). The x-ray diffraction anal. of the Li₂O-V₂O₅-V₂O₄ system reveals the presence of 2 homogeneous regions of V bronzes LiV₂O_{5+y}: the γ -phase at $y \leq 0.10$ and the γ' -phase at $y = 0.32-0.50$. The $\gamma' \rightarrow \gamma$ phase transition was studied by the emf. method. A temp. dependence study of the O equil. pressure (P) above the system shows that the transition corresponds to $\text{LiV}_2\text{O}_{5.32} \leftrightarrow \text{LiV}_2\text{O}_{5.10} + 0.11 \text{ O}_2$ and that at 830-883°K the reaction can be calcd. by using the equation $\log P = [(-13,910/T) + 10.0] \pm 0.42$ (T in °K). The enthalpy of the reaction is 7.0 ± 0.3 kcal/mole, and the entropy is 5.03 entropy units. The phase diagram of the system V₂O₅-LiV₂O₅ is given. The binary system forms 2 eutectics (672 and 697°C), a bronze Li_{0.33}V₂O₅ congruently m. 720°C, and a β -phase Li₂V₂O₅ with $x = 0.22-0.49$.

(T_m)

C.A. 1973, 79 N20

71 pag. guarz.



LiVF_4

1974

30475b Mass spectral study of the lithium fluoride-vanadium fluoride system: Davydov, V. A.; Sidorov, L. N. (Mosk. Gos. Univ. im. Lomonosova, Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1974, 48(3), 790 (Russ). Addnl. data considered in abstracting and indexing are available from a source cited in the original document. The complex mol. LiVF_4 was found along with LiF , Li_2F_2 , Li_3F_3 , and VF_3 in satd. vapor of the LiF-VF_3 system. The

ΔH_{guccag}

C.A. 1974. 81. NY

exptl. data were obtained by mass-spectral study by using the isothermal evapn. method. The partial pressures of the vapor components at 1150°K were detd. as functions of the condensed vapor compn. and the activities of LiF and VF_3 were computed. The values of the std. dissocn. enthalpy of LiVF_4 calcd. at 1040 and 1150°K are 68.3 ± 3 and $(63.7 \pm 4)\text{kcal/mole}$, resp. L. Kuca

$\text{LiH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{3-}$, $\text{NaH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{3-}$, 1974
 $\text{KH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{3-}$, $\text{MgH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$, $\text{CaH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$,
 $\text{SrH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$ (Кр) IX 4685

Курбатов Л.Д., Уваркин Я.Я.,
Ин-т химии Уральского центра АН СССР,
Свердловск, 1974, Вс. Рукопись деп. в ВИНТИ,
11 ноября 1974 г. N2837-74 деп. Комплексы
фосфор-12-вещицесвой гетерополихлориды с
катионами щелочных и щелочноземельных металлов
РНХим, 1975.
8 В 70 деп.

ЕС

В (ср)

10к.

1974

$$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$$

$$\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$$

(Tt2)

90724j NMR study of the composition of lithium oxide-vanadium pentoxide-vanadium tetroxide and sodium oxide-vanadium pentoxide-vanadium tetroxide systems. Pletnev, R. N.; Fotiev, A. A.; Volkov, V. L.; Chirkov, A. K. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Zh. Vses. Khim. O-va.* 1974, 19(6), 704-5 (Russ). Addn. of alkali cations to V_2O_5 crystals gives the $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ α -solid soln. ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) or the V bronze $\text{Mo}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ (β -phase). ^{51}V NMR studies of $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0.33$) indicate a stoichiometric mixt. of V^{3+} and V^{5+} . The transition from the magnetically shielded α -phase to the paramagnetic β -phase can be obsd. by NMR.


 (+1) ☒

C.A. 1975. 82. N14

1974

$$\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4 \text{ (разгрупп.)}$$

121603w Phase equilibriums in the lithium oxide-vanadium pentoxide (V_2O_5)-vanadium tetroxide (V_2O_4) system. Volkov, V. L.; Surat, L. L.; Fotiev, A. A. (USSR). *Khimiya i tekhnol. vanadievyykh soedin.* 1974, 273-8 (Russ). From *Ref. Zh.*, *Khim.* 1975, Abstr. No. 1B773. Title only translated.

C. A. 1975. 83 n 14

LiVF_4 Автореферат КХН. 1975
Давыдов В. А.

Масс-спектр. опред.
(ΔH° , $4S^\circ$) молек. состава пара,
активности, энергии
иобса обр. хим. соед. и.
в системе $\text{LiF} - \text{VF}_3$; $\text{KF} - \text{VF}_3$

$H_3PV_{12}O_{36}^{4-}$. (IX-5305. 1975)
(Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Er^{2+})
(К таб.)

Швакин А. А., Курбатова А. Д.,
Тезисы докл. — Всес. учред-ное совещ.
хим. кампекан. соедин., 12^е, Новоси-
бирск, 1975, 1, 64-65

CA, 1976, 85, №20, 149807f

89000

$\text{LiH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{3-}$, $\text{NaH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{3-}$, 1975

$\text{KH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{3-}$, $\text{MgH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$, $\text{CaH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$

$\text{SrH}_3\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$ (Кс) IX-5219

Курбатова Л.Д., Увакин А.А.,

Воронова Э.М.

Координат. химия, 1975, 1, VII, 1481-1487

Изучение кислотно-основных и комплексообразующих свойств анионов фосфор-12-вазис-десовых гетерополиоксидов.

РНХим, 1976

7B53

В (Ф)

$\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$

ВФ 9271-Х

1975

(Tm)

24 Б789. Диаграмма фазовых равновесий продуктов взаимодействия V_2O_5 с Li_2CO_3 в вакууме. Сура т Л. Л., Волков В. Л. «Тр. Ин-та химии. Уральск. науч. центр АН СССР», 1975, вып. 32, 81—85

На основе продуктов взаимодействия пентоксида ванадия с карбонатом лития в вакууме построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{—Li}_2\text{V}_2\text{O}_{5.9}$ для условий инертной атмосферы. Установлены т-ры фазовых превращений кислородных ванадиевых бронз лития. Фазы α состава $\text{Li}_2\text{V}_{40}\text{O}_{95}$ и γ состава $\text{Li}_2\text{V}_5\text{O}_{13}$ плавятся инконгруэнтно при 672° и 635° соотв., фаза β состава $\text{LiV}_6\text{O}_{14.7}$ — конгруэнтно при 720° . Изучено термич. поведение индивидуальных фаз в воздухе.

Резюме

ж 1975 N24

$\text{Li}_x \text{V}_y \text{O}_z$ (Tf)

1975

(Tm)

86:79488x Phase equilibrium diagram of the reaction products of vanadium pentoxide with lithium carbonate in vacuum. Surat, L. L.; Volkov, V. I. (USSR). *Tr. Inst. Khim., Ural. Nauchn. Tsent. Akad. Nauk SSSR* 1975, 32, 81-5 (Russ). The V_2O_5 - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_7$ phase diagram was detd. in vacuum by chem., thermal, and x-ray phase anal. Bronze phases $\alpha(\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_7)$ and $\gamma(\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_7)$ incongruently m. 672 and 635°, resp., and a β phase (LiV_2O_7) congruently m. 720°. The α bronze is converted to the γ bronze on heating in air.

C.A. 1977 86 N12

1976

 $\text{Li}_{1.6}\text{V}_{12}\text{O}_{29.7}$ $\text{Na}_{1.9}\text{V}_{12}\text{O}_{29.7}$ $\text{Ca}_{1.9}\text{V}_{12}\text{O}_{29.7}$

86: 22608g Study of high-temperature heat capacity of $\text{M}_x\text{V}_{12}\text{O}_{30}$ -type vanadium bronzes. Pletneva, E. A.; Volkov, V. L.; Fotiev, A. A. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). Zh. Fiz. Khim. 1976, 50(10), 2683-4 (Russ). Heat capacities C_p were measured from 450-1300°K for vanadium-oxygen bronzes, which were prep'd. by melting V_2O_5 in Li, Na, and Ca carbonates in air to form alloys with compns. of $\text{Li}_{1.6}\text{V}_{12}\text{O}_{29.7}$, $\text{Na}_{1.9}\text{V}_{12}\text{O}_{29.7}$, and $\text{CaV}_{12}\text{O}_{30}$. The values of C_p for the Na and Ca alloys increase linearly from 775 to 880 J/g-°K from 400-1000°K, and the C_p for the Li alloy increases from 825-980 J/g-°K, interrupted by jumps at 590, 623, and 612°K. These jumps correspond to phase transitions with heats of transition of 1.4, 2.2, and 2.5 kJ/kg for the Na, Ca, and Li alloys resp. P. S. Spangler

(Cp)

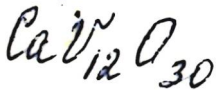
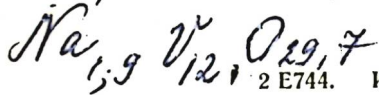
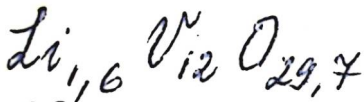
(+2)

A



C.A. 1977 86 NY

1976



(Cp)

2 E744. Исследование высокотемпературной теплоемкости ванадиевых бронз типа $\text{M}_x\text{V}_{12}\text{O}_{30}$. Плетнева Е. Д., Волков В. Л., Фотиев А. А. «Ж. физ. химии», 1976, 50, № 10, 2683—2684

В интервале 450—1200° К исследована уд. теплоемкость кислородных ванадиевых бронз состава $\text{Li}_{1,6}\text{V}_{12}\text{O}_{29,7}$, $\text{Na}_{1,9}\text{V}_{12}\text{O}_{29,7}$ и $\text{CaV}_{12}\text{O}_{30}$. Для всех образцов обнаружено наличие фазового перехода первого рода. Рассчитана теплота фазовых переходов. Резюме


 (t2) ☒

Ф 1977 N2

1976

$Li_{1,6}V_{12}O_{29,7}$
 $Na_{1,9}V_{12}O_{29,7}$

$CaV_{12}O_{30}$

4 Б843. Исследование высокотемпературной теплоемкости ванадиевых бронз типа $M_xV_{12}O_{30}$. Плетнева Е. Д., Волков В. Л., Фотиев А. А. «Ж. физ. химии», 1976, 50, № 10, 2683—2684

С помощью адиабатич. калориметра исследована температурная зависимость теплоемкости кислородных ванадиевых бронз состава $Li_{1,6}V_{12}O_{29,7}$ (I) и $Na_{1,9}V_{12}O_{29,7}$ (II) и $CaV_{12}O_{30}$ (III). Для всех образцов обнаружено наличие фазового перехода 1-го рода. Вершины пиков на кривых $C_p(T)$ фиксируются при T -рах 613, 590, 623 К, а теплота фазовых переходов равна 2,5; 1,4 и 2,2 кдж/кг соотв. для I, II и III.

Автореферат

X. 1977. N4



LiV_2O_5

24 Б550. Образование игольчатых кристаллов LiV_2O_5 при восстановлении расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$. Sekiya Tadaishi, Hayashi Hiroshi, Nishiyama Goro. «Нагоря корё гндзюцу сикэнсё хококу, Repts. Govt Ind. Res. Inst., Nagoya», 1976, 25, № 12, 375—382 (япон.; рез. англ.)

Путем восстановления смесью газов H_2-Ar расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ при $750-800^\circ$ в течение 5—20 час. получены игольчатые вдоль направления $\langle 010 \rangle$ кристаллы LiV_2O_5 (I) длиной свыше 10 мм. Кристаллы I выращены из 3 составов расплава — $\text{Li}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5-1:2, 2:3, 1:1$. Игольчатые кристаллы I, достигающие размеров $0,2 \times 1 \times 25$ мм, получены в следующих условиях: $\text{Li}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5-1:1$, скорости потока газов H_2-8 и $\text{Ar}-300$ мл/мин, т-ра 750° , продолжительность восстановления 5 час. Измерено равновесное парц. давл. кислорода при образовании I, зависимость к-рого от т. абс. в интервале $973-1123^\circ \text{K}$ выражается формулой $\log P_{\text{O}_2} = -11800/T + 4,79$. Т-рая зависимость свободной энергии образования I выражается формулой $\Delta G^\circ = -54000 + 21,9 T$ (кал/моль). Электрич. сопротивление кристаллов I вдоль $\langle 010 \rangle$ составляет при комн. т-ре 5—20 ом·см и энергия активации около 0,3 эВ при т-рах от -20 до 150° .

P, 46

№ 1974
N 24

1976

Резюме

LiV₂O₅

(BX-785, X-9731) 1976

3 Б544. Образование игольчатых кристаллов LiV₂O₅ восстановлением в расплаве Li₂O—V₂O₅. Sekiya Tadashi, Hayashi Hiroshi, Nishiyama Goro. «Нихон кагаку кайси, Nippon kagaku kaishi, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.», 1976, № 8, 1228—1233 (япон.; рез. англ.)

(46) При восстановлении расплава Li₂O—V₂O₅ в атмосфере H₂—Ar при 750—800° в течение 5 час. образуются игольчатые кристаллы LiV₂O₅ достигающие в длину >10 мм. Исходные составы имели мольные отношения Li₂O:V₂O₅ 1:2, 2:3, 1:1. Наилучшие результаты получены при отношении окислов 1:1, скорости потока газов H₂ 8, Ar 300 мл/мин, т-ре 750° и длительности эксперимента 5 час. Размер полученных в этих усло-

X. 1977. №3

виях кристаллов $0,2 \times 1 \times 25$ мм. Измерено парц. давл. O_2 для расплава состава 1:1, $\lg P(O_2) = -11\,800/T + 4,79$. Т-рная зависимость свободной энергии образования LiV_2O_5 представлена ур-нием $\Delta G_0 = -54\,000 + 21,9 T$ (кал/моль). Рентгенографически (метод Лауэ) определено направление роста кристаллов $[010]$, максимально развитые грани — (001) . Кристаллы относятся к полупроводникам, уд. сопротивление вдоль $[010]$ 5—20 ом·см при комн. т-ре, энергия активации составляет $\sim 0,3$ эв в т-рном интервале $-20-150^\circ$.

Л. Н. Демьянец

LiVS₂

VS₂

(Tr)

(+1) 

X. 1978 N 11

1977

11 Б820. Получение и свойства Li_xVS_2 ($0 \leq x \leq 1$).
Murphy D. W., Cros C., Disalvo F. J., Waszczak J. V. Preparation and properties of Li_xVS_2 ($0 \leq x \leq 1$). «Inorg. Chem.», 1977, 16, № 12, 3027—3031 (англ.)

Окислением LiVS_2 (I) р-ром йода в ацетонитриле получены образцы Li_xVS_2 ($0 \leq x \leq 1$), к-рые исследованы с помощью высокот-рной дифрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и измерений магнитной восприимчивости (метод Фарадея). I претерпевает обратимый переход при 310°K . VS_2 (II), полученный этим методом, устойчив на воздухе и в аргоне до 300° , выше этой т-ры происходит уменьшение содержания серы. II — гексагон. (тип CdJ_2), a 3,217; c 5,745 Å. II претерпевает переход при $\sim 305^\circ\text{K}$. Образцы Li_xVS_2 ($0,66 \leq x \leq 1,0$) — гексагон. структуры, отношение c/a увеличивается с уменьшением x . В об-

ластях $0,5 \leq x \leq 0,6$ и $0,25 \leq x \leq 0,33$ Li_xVS_2 существует в виде β - и α -монокл. фаз с параметрами a 5,756; b 3,280; c 6,164 Å; β 91,28° и a 5,659; b 3,240; c 6,050 Å; β 91,0° соотв. Образцы с $x \leq 0,4$ чувствительны к влаге и разлагаются на воздухе с выделением H_2S . Представлена часть фазовой диаграммы системы Li_xVS_2 .

Л. Г. Титов



Li_xVS_2

1977

87: 192943a Preparation and properties of Li_xVS_2 ($0 \leq x \leq 1$). Murphy, D. W.; Cros, C.; Di Salvo, F. J.; Waszczak, J. V. (Bell Lab., Murray Hill, N. J.). *Inorg. Chem.* 1977, 16(12), 3027-31 (Eng). The prepn. of Li_xVS_2 ($0 \leq x \leq 1.0$) is described. A partial phase diagram for this system based on x-ray diffraction measurements and differential scanning calorimetry is presented. These measurements, as well as magnetic susceptibility measurements, show the existence of a no. of phase transitions which are related to both the large crystallog. hexagonal c/a ratio and the probable electronic instabilities in the V d band.

page 6.
Guar 1/1.

C.A. 1974, 84, N24

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$
 $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$

BX-798

1977

(Spongy)

ΔH_{soln}
 ΔH_f

87: 142123n Determination of the heats of formation of potassium and lithium vanadium oxide bronzes of type β ($\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$). Pletneva, E. D.; Khodos, M. Ya.; Fotiev, A. A.; Volkov, V. L. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1977, (7), 1669-71 (Russ). The heats of soln., ΔH_s , of $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (β -phase: $0.22 \leq x \leq 0.36$; β' -phase: $0.40 \leq x \leq 0.48$) and $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (β -phase: $0.19 \leq x \leq 0.27$) bronzes

in $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{-KOH}$ solns. were detd. calorimetrically. From the ΔH_s values, the std. heats of formation of the bronzes were calcd.

C.A. 1977 87 18

(71) 17

1977

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$
 $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$

24 Б822. Определение теплот образования оксидных ванадиевых бронз $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ калия и лития типа β . Плетнева Е. Д., Ходос М. Я., Фотиев А. А., Волков В. Л. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1977, № 7, 1669—1671

В калориметре с изотермич. оболочкой измерены теплоты р-рения бронз $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (I) с $0,22 \leq x \leq 0,36$ (тип β) и $0,40 \leq x \leq 0,48$ (тип β'), а также β -фазы $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (II) с $0,19 \leq x \leq 0,27$ (всего 13 составов) в водн. р-ре $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Значения $-\Delta H^\circ_{298,15}$ образования для соотв-щих x составили (кдж/моль): β -I 0,22; $1614,5 \pm 5,0$; 0,30; $1639,7 \pm 6,0$; 0,36; $1666,0 \pm 6,9$; β' -I 0,44; $1696,9 \pm 6,9$; 0,48; $1709,0 \pm 8,7$; β -II 0,19; $1618,5 \pm 4,0$; 0,24; $1637,3 \pm 5,0$; 0,27; $1648,8 \pm 4,1$. Сопоставление результатов с аддитивными энтальпиями образования из элементов показало, что с ростом конц-ии щел. металла и его радиуса возрастает вклад взаимодействия окислов, составляющих бронзу. На основании монотонного уменьшения мол. энтальпии р-рения щел. металла по р-ции $x\text{M} + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ с ростом конц-ии М бронзы I и II отнесены к тв. р-рам бертоллидного типа.

А. Кисилевский

(ΔH_f)

Q (+1)

Л. 1977
 N 24

1974

LiVO_2
 LiCrO_2
 LiCoO_2
 LiMnO_2

(ΔH_f)

4 Б754. Теплоты образования двойных окислов лития со структурой каменной соли. Резницкий Л. А. Вестн. Моск. ун-т, сер. Химия, 1977, 18, № 4, 427—428

Реакция образования двойных окислов лития со структурой типа NaCl (LiAlO_2 , LiVO_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiFeO_2 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 , Li_2NiO_3 , LiCoO_2) из простых окислов рассмотрена с точки зрения применения КЧ катиона в кислородном полиэдре. Вычислена энтальпия предпочтения Li^+ к октаэдрич. окружению из исходного тетраэдрич. окружения в Li_2O , равная -10 ккал/г-ион. Определены энтальпии перехода Zn^{4+} и Hf^{4+} из состояния с КЧ=7 в их оксидах типа MO_2 в октаэдрич. окружение ионов O^{2-} , равные ≈ -11 ккал/г-ион. Оценка теплот образования LiVO_2 , LiCrO_2 , LiCoO_2 и LiMnO_2 из окислов дала $\Delta H_{\text{обр}} \approx \frac{(-13) - (-14)}{1}$ ккал/моль. Л. Резницкий

(+3) ▣

ж. 1978, № 4

Li_3VO_4

1948

89: 118772u Enthalpy of formation of lithium orthovanadate. Khodos, M. Ya.; Slobodin, B. V.; Arapova, I. A. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1978, 14(7), 1355-6 (Russ). At 298.15 K, the enthalpy of formation of Li_3VO_4 from elements is -479.2 ± 0.6 and from oxides is -399.9 ± 0.7 kcal/mol.

ΔH_f



C.A. 1948, 19, N 14

1978

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$
 $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$
 $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$

6 Б831 Деп. Стандартные термодинамические характеристики оксидных ванадиевых бронз лития, натрия и калия типа β . Плетнева Е. Д., Ходос М. Я. «Соврем. пробл. неорганич. химии. Ч. I». НИИ химии ЛГУ. Л., 1978, 165—169, ил., библиогр. 6 назв. (Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17 ноября 1978 г., № 2215/78 Деп.)

Определены станд. энтальпии образования из элементов и из оксидов ванадиевых бронз $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0,22 \leq x \leq 0,47$), $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0,22 \leq x \leq 0,40$) и $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0,19 \leq x \leq 0,27$) типа β , а также литиевой бронзы типа β' ($0,44 \leq x \leq 0,48$). Для соединений состава $\text{M}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, исследована т-рая зависимость теплоемкости в интервале 25—900 К. Определены станд. термодинамич. характеристики бронз, рассчитаны характеристич. т-ры Дебая.

Автореферат

ΔHf

(+2) ☒

Р. 1979, № 6

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

0M 34057

1979

1) 13 Б709. Термохимическое исследование литий-ванадиевых бронз. Филиппова С. Е., Кеслер Я. А., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1979, 15, № 2, 320—324

В двойном дифференциальном микрокалориметре Кальве измерены энтальпии р-рения бронз $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, где $x=0,23; 0,26; 0,3$ и $0,4$ (I—IV соотв.) в щел. р-ре $\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH}$. С использованием лит. данных рассчитаны энтальпии ΔH (обр.) бронз по р-ции $x \text{ Li (крисст.)} + \text{V}_2\text{O}_5 \text{ (крисст.)} = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \text{ (крисст.)}$, равные $-79,4 \pm 1,6$, $-91,3 \pm 1,8$, $-104,0 \pm 2,0$ и $-144,0 \pm 2,8$ кДж/моль для I—IV соотв. При рассмотрении $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ как тв. р-ра Li и V_2O_5 вычислены величины $\Delta H_{\text{см}} = \Delta H \text{ (обр.)} / (1+x)$, представляющие энтальпии смешения. Показано, что зависимость $\Delta H_{\text{см}}$ от $x/(1+x)$ является линейной в пределах гомогенности β -фазы. Экстраполяция к $x=0$ приводит к величине парц. мол. энтальпии V_2O_5 в $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, практически равной нулю.

ΔH_f

2. 1979, N 13

что свидетельствует о пренебрежимо малых по сравнению с ошибкой эксперимента энергетич. изменениях матрицы V_2O_5 при внедрении в нее лития. Линейный характер полученной зависимости указывает на слабое взаимодействие между атомами лития в $\beta-Li_xV_2O_5$. Наклон прямой в координатах $\Delta H_{см} - x/(1+x)$ представляет собой изменение парц. мол. энтальпии лития при образовании $\beta-Li_xV_2O_5$, равное -356 ± 7 кдж/моль. Указано, что в целом термодим. св-ва $\beta-Li_xV_2O_5$ подобны св-вам $\beta-Na_xV_2O_5$.

А. Б. Кисилевский

$\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

DM 34057

1979

ΔH

(90) 128432t Thermochemical study of lithium-vanadium bronzes. Filippova, S. E.; Kesler, Ya. A.; Tret'yakov, Yu. D.; Gordeev, I. V. (USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1979, 15(2), 320-4 (Russ). The heats of soln. of $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.23 < x < 0.40$) in $\text{KOH-K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mixts. were detd. at 25° . The heats of formation (ΔH) of 4 compds. ($x = 0.23, 0.26, 0.3$, and 0.40) are -79.4 ± 1.6 , -91.3 ± 1.8 , -104.0 ± 2.0 , and -144.0 ± 2.8 kJ/mol, resp. The dependence of the ΔH on the compn. of the bronze is linear with the compn. term expressed as $x/(1+x)$.

C.A. 1979, 90, N16

1979

$\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{Na}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{K}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

(Бронзы)

(Ср, Тср, ΔHср)

Р.1979, N8

85351. Высокотемпературная теплоемкость оксидных ванадиевых бронз щелочных металлов типа β. Плетнева Е. Д., Ходос М. Я., Волков В. Л., Фотиев А. А. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1979, 15, № 5, 853—855

С помощью адиабатич. калориметра определены температурные зависимости энтальпии бронз состава $\text{M}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$ (M — Li, Na, K) и рассчитана теплоемкость в области т-р 450—900° К. На полученных температурных зависимостях энтальпии обнаружены аномалии в области ~600° К и определены величины тепловых эффектов.

Резюме

(+2) A

$\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

16 Б772. Высокотемпературная теплоемкость оксидных ванадиевых бронз щелочных металлов типа β . Плетнева Е. Д., Ходос М. Я., Волков В. Л., Фотиев А. А. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1979, 15, № 5, 853—855

С помощью адиабатич. калориметра определены T -ные зависимости энтальпии бронз состава $\text{M}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и рассчитана теплоемкость в области T -р 450—900 К. На полученных T -ных зависимостях энтальпии обнаружены аномалии в области ~ 600 К и определены величины тепловых эффектов. Резюме

(C_p)

①+2 Δ

2.1979, 11/6

$\text{Na}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{K}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{Li}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$

(Cp, 4H62)

1979

91: 63526a High-temperature heat capacity of oxide vanadium bronzes of alkali metals of β type. Pletneva, E. D.; Khodos, M. Ya.; Volkov, V. L.; Fotiev, A. A. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1979, 15(5), 853-5 (Russ). Heat capacities of vanadium oxide alkali metal bronzes, $\text{M}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{or Li}$), were detd. calorimetrically at 450-900 K. Anomalies in the heat capacity-temp. curves were obsd. near 600 K; characteristic heats of transformation were detd. (in kJ/mol): at 625 ± 0.1 for $\text{Li}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ (2.1 ± 0); at 590 ± 10 K for $\text{Na}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ (1.05 ± 0.05); at 650 ± 10 K for $\text{K}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ (2.7 ± 0.1); and at 590 ± 10 K for $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ (1.08 ± 0.05).

(42)

@ A. 1979, 9/18

$\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

1979

$\text{Na}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

$\text{K}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

7 Б763. Теплоемкость и энтропия оксидных ванадиевых бронз $\text{M}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$. Ходос М. Я., Плетнева Е. Д., Коуров Н. И., Волков В. Л. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1979, 15, № 12, 2212—2213

В вакуумном адиабатич. калориметре в интервале т-р 25—300 К измерена теплоемкость бронз $\text{M}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$ типа β , где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ (I—III соотв.). Ниже 150 К (I) и 120 К (II, III) т-рные зависимости C_p представлены функцией Тарасова для слоистых структур. Определены характеристич. т-ры Дебая 432, 415 и 400 К для I—III, станд. энтропии $S^\circ_{298,15}$ ($\pm 0,8$) соотв. 135,9, 139,2 и 140,8 дж/моль. К, энтальпии $H^\circ_{298,15} - H^\circ_0$ (± 100) соотв. 22560, 22970 и 22560 дж/моль. Отмечено, что теплоемкость, энтропия и энтальпия I—III не зависят существенным образом от типа щел. металла.

А. Б. Кисилевский

$C_p, 5298,$

и-и.

⊠ (+2)

Л. 1980 N 7

$\text{Li} \times \text{V}_2\text{O}_5$

1979
Хогов М. С., Формуев А
Узг

(ΔH_{soln})
 ΔH_f

Узб. Академия. Сер. Хим.
матем., 1979, 15(5)
845-9.

(сер. V_2O_5 ; I).

1979

 $\text{Li}_{2+x}\text{V}_6\text{O}_{16}$

16 Б789. Термохимия оксидной ванадиевой бронзы $\text{Li}_{2+x}\text{V}_6\text{O}_{16}$ типа κ^1 . Ходос М. Я., Фотиев А. А., Сура т Л. Л. «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1979, 15, № 5, 850—852

Определены стандартные энтальпии образования оксидных ванадиевых бронз лития типа κ^1 — $\text{Li}_{2+x}\text{V}_6\text{O}_{16}$ ($0,26 \leq x \leq 0,66$). Установлено, что в пределах области гомогенности зависимость $\Delta H^0_{f(x)}$ для исследованных образцов носит линейный характер и подчиняется уравнению $\Delta H^0_{f(x)} = -(5642,8 + 372 x)$ кдж/моль. Взаимодействие между атомами лития и ванадийкислородным каркасом в исследованной бронзе и $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ характеризуется близкими энергетич. величинами.

Резюме

(ОН)

X. 1979, N16

Li_{2+x}V₆O₁₆

1979

91: 63525z Thermochemistry of oxide vanadium bronze
Li_{2+x}V₆O₁₆ of x' type. Khodos, M. Ya.; Fotiev, A. A.; Surat, L.
L. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR,*
Neorg. Mater. 1979, 15(5), 850-2 (Russ). Heats of solns. of
Li_{2+x}V₆O₁₆ bronzes in aq. KOH + K₃Fe(CN)₆ solvent were
measured calorimetrically at 298 K. Heats of formation (ΔH°_f)
were calcd. for x = 0.26, 0.32, 0.40, 0.50, 0.60, and 0.66. A linear
relationship exists: $\Delta H^\circ_f = -(5642.8 + 372x)$ kJ/mol.

2 H Li₂

C.A. 1979, 9, 118

Li_3VO_4

тезисы у Мухомедова ... 1979

3 Б790. Термодинамические свойства ванадатов щелочных и щелочноземельных металлов. Ходос М. Я., Фотиев А. А. «8-я Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинам., Иваново, 1979. Тез. докл. I—НОР», Иваново, 1979, 60

Методом калориметрии р-рения в калориметре с изотермич. оболочкой определены значения стандартных энтальпий образования $-\Delta H^\circ$ (обр., 298,15, кДж/моль) ванадатов лития, калия, орто-, пиро- и тетраванадатов элементов второй группы, равные соотв. для Li_3VO_4 $2005,0 \pm 2,5$; K_3VO_4 $1815,4 \pm 02,0$; $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ $2287,1 \pm 10,2$; $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ $5518,3 \pm 31,0$; $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ $3464,3 \pm 7,3$; $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ $2661,0 \pm 12,6$; $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ $5068,9 \pm 22,6$; $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ $3151,3 \pm 10,3$; $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ $3016,0 \pm 14,7$; KVO_3 $1167,3 \pm 12,6$; $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ $3873,0 \pm 13,3$; $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ $2137,4 \pm 10,9$; $\text{K}_{32}\text{V}_{18}\text{O}_{61}$ $26003,3 \pm 238,4$; $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ $3115,0 \pm 10,3$; $\text{Cd}_3(\text{VO}_4)_2$ $2379,2 \pm 15,2$; $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$ $3022,3 \pm 28,5$; $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ $3861,4 \pm 12,2$; $\text{Cd}_4\text{V}_2\text{O}_9$ $2683,0 \pm 16,7$. Предложены эмпирические ф-лы для оценки ΔH° (обр., 298,15) ванадатов. Резюме

ΔH_f

IV

2.1980.13

Li_{0,27}V₂O₅

Вр-250a-X

1979

4 E352. Теплоемкость и энтропия оксидных ванадиевых бронз $M_{0,27}V_2O_5$. Ходос М. Я., Плетнева Е. Д., Коуров Н. И., Волков В. Л. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1979, 15, № 12, 2212—2213

Исследованы теплоемкости оксидных ванадиевых бронз $M_{0,27}V_2O_5$ типа β ($M = \text{Li, Na, K}$) в интервале 25—300° K, определены стандартные энтропии и харак-

теристич. т-ры Дебая, значения которых слабо зависят от типа щелочного металла. Резюме

Ср, 45[°]₂₉₈
T₂

(+2) 12

ф. 1980 n 4

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1979

8 Б866. Фазовые соотношения в системе $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при комнатной температуре ($0,1 < x < 1,0$). — Dickens P. G., French S. J., Hight A. T., Yuse M. F. Phase relationships in the ambient temperature $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system ($0,1 < x < 0,1$). «Mater. Res. Bull.», 1979, 14, № 10, 1295—1299 (англ.)

фазовые
соотнош.
карта
решетки

Синтезированы образцы $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ с помощью р-ций: 1) $\text{V}_2\text{O}_5 + x\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 + x/2\text{C}_8\text{H}_{18}$, и 2) $\text{V}_2\text{O}_5 + x\text{LiI} = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 + x/2\text{I}_2$. I был приготовлен термич. разл. NH_4VO_3 на воздухе при 500° . Измерено напряжение разомкнутой цепи ячейки $\text{Li}_{(\text{тв.})}/1 \text{ м } \text{LiClO}_4/ \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5(\text{тв.})}$ в зависимости от x с целью определения областей гомогенности полученных фаз. Продукты были изучены с помощью дифрактометрии, абсорбц. спектроскопии и потенциометрии. Установлено, что литий внедряется в решетку V_2O_5 , образуя при комн. т-ре фазы I, II и III с областями гомогенности $0 < x < 0,1$; $0,35 < x < 0,05$ и $0,9 < x < 1,0$ соотв. Параметры решетки: фаза I — орторомбич.; a 11,495; b 3,565; c 4,386 Å; фаза II — орторомбич.; a 11,413; b 3,565; c 4,518 Å; фаза III — орторомбич.; a 11,252; b 3,390; c 4,965 Å.

Х. 1980
N 8

Л. Г. Титов

LiNiVO_4 D

сшшшшш 8779

1979

7 Б884. Фазовые соотношения в системе LiVO_3 — NiO и некоторые свойства LiNiVO_4 . Ito Yoshitaka. «Нихон кагаку кайси, Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.», 1979, № 11, 1483—1488 (япон.; рез. англ.)

фазовая
диагр.

С помощью высокотемпературной и обычной дифрактометрии, ТГА и ДТА изучены равновесные фазовые соотношения в системе LiVC_3 (I)— NiO (II). Приведена фазовая диаграмма системы в интервале t -р 500—1550°. Нагреванием смеси Li_2CO_3 , II и V_2O_5 на воздухе получено соединение типа шпинели LiNiVO_4 (III). Параметр решетки III при 1000° $8,220 \pm 0,001$ Å, в то время как при 700°—8,217 Å. Изменение параметра решетки может быть вызвано увеличением концентрации Ni^{2+} -иона в тетраэдрич. положениях [III=

л. 1980 N 7

$= (\text{Ni}_x\text{V}_{1-x})^{\text{IV}} (\text{LiNi}_{1-x}\text{V}_x)^{\text{VI}}\text{O}_4$ ($1 > x > 0,15$)]. Однако это изменение может быть вызвано также локальными замещениями этих позиций ионом Li^+ и дефицитом кислорода при высокой т-ре. Измерены электропроводность (ЭП) при $250-1050^\circ$ и термо-э. д. с. при ~ 900 для III. Рассчитаны энергии активации из измерений ЭП, равные 1,48 эВ при т-ре выше 810° и 0,557 эВ при т-ре ниже 810° . Изучена зависимость ЭП III от парц. давл. кислорода в интервале от $6 \cdot 10^{-5}$ до 1 атм P_{O_2} . В области $P_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ атм ЭП пропорциональна $P_{\text{O}_2}^{-0,23}$, тогда как в др. областях корреляции не наблюдается.

Резюме

LiVO₃-NiO

*gagola
group.*

*LiNi(VO₃)₃
LiNiVO₄*

*C. H. 1980.
92 NY*

92: 29375m Phase relations of the lithium vanadate-nickel oxide (LiVO₃-NiO) system and some properties of lithium nickel vanadate (LiNiVO₄). Ito, Yoshitaka (Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Technol., Yokohama, Japan 227). *Nippon Kagaku Kaishi* 1979, (11), 1483-8 (Japan). The phase equil. of the section LiVO₃-NiO in the ternary system Li₂O-NiO-V₂O₅ was investigated by high and normal temp. x-ray diffraction techniques, thermogravimetric anal., and DTA. The phase diagram of the system LiVO₃-NiO was constructed at 500-1550°. The reactions in air of a mixt. of Li₂CO₃, NiO, and V₂O₅ to a spinel type compd. LiNiVO₄ proceed through the formation of both LiNi(VO₃)₃ and LiVO₃. The lattice const. of LiNiVO₄ at 1000° is 8.220 ± 0.001 Å vs. 8.217 Å at 700°. The change in the lattice const. occurs because the cation arrangement in LiNiVO₄ is (Ni_xV_{1-x})^{IV}(LiNi_{1-x}V_x)^{VI}O₄ (1 > x > 0.15), so that the change may be caused by an increase in the concn. of Ni²⁺ ion in the tetrahedral sites. However, local occupancy of Li⁺ in the 4 coordination positions and oxygen deficiency at high temp. are also possible, so that these may leave problems to be solved in future. For LiNiVO₄ the elec. conductivities at 250-1050° and the thermoemfs. at ~900° were measured. Activation energies for cond. of 1.48 eV >810° and 0.557 eV <810° were found. Oxygen partial pressure dependence of the elec. cond. of LiNiVO₄ was examd. over the range 6 × 10⁻⁵ to 1 atm P_{O₂}. No correlation was found in the P_{O₂} ranges 6 × 10⁻⁵ to 4 × 10⁻³ and 1 × 10⁻¹ to 1 atm, but the elec. cond. ∝ P_{O₂}^{-0.23} over P_{O₂} 4 × 10⁻³ to 1 × 10⁻¹ atm.

1980

$\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$

($\Delta G, S$)

21980.12

2 Б863. Термодинамическое исследование β -фазы литий-ванадиевых бронз. Попов А. В., Метлин Ю. Г., Третьяков Ю. Д. «8-я Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинам., Иваново, 1979. Тез. докл. II—ПКТБМ», Иваново, 1979, 339

Методом э. д. с. с применением электрохим. титрования в обратимых по литию гальванич. цепях определена относит. парц. мольная энергия Гиббса $\Delta G_{\text{Li}} = f(K, T)$ в бронзах $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ состава $0,22 \leq x \leq 0,47$ (при 713—833 K) и $0,02 \leq x \leq 0,64$ (при 298—323 K). Полученные данные подтверждают существование равновесной мех. смеси β - и β' -фаз в интервале составов $0,36 < x < 0,44$ (298 K). Сделано заключение, что вблизи состава $\text{Li}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ имеет место упорядочение ионов лития. Обсуждается возможный механизм такого упорядочения. Предложена модель разупорядочения ионов лития в структуре $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, удовлетворительно согласующаяся с экспериментом. Для бронзы состава $\text{Li}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ рассчитана степень беспорядка $\alpha = 0,003$ (298 K). Результаты модельного расчета энтропии удовлетворительно согласуются с эксперим. данными.

Автореферат

Li_2VCl_4

1980

3 Б404. Вклад в изучение системы $\text{LiCl}-\text{VCl}_2$: синтез и рентгенографическое исследование двойного хлорида Li_2VCl_4 . Gros Christian, Hanebali Lahousine, Machej Tadeusz. Contribution à l'étude du système $\text{LiCl}-\text{VCl}_2$: synthèse et étude radiocristallographique du chlorure double Li_2VCl_4 . «С. г. Acad. sci.», 1980, С 290, № 24, 457—459 (франц.; рез. англ.)

Рентгенографически изучено (метод порошка) соединение Li_2VCl_4 (I), полученное взаимодействием LiCl и VCl_2 (синтезированного разл. VCl_3 при нагревании) под давл. Ag 250 мм при t -ре 600° . Для I установлена кубич. структура типа обратной шпинели, характерная также для ряда соединений Li_2MCl_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Параметры решетки: a 10,377 Å, ρ (изм.) 2,406, ρ (выч.) 2,456, $Z=8$, ф. гр. $Fd3m$. Приведены значения I , $d(hkl)$ рентгенограммы порошка I. С. В. Соболева

св. т. п.,
параметры
решетки

Х. 1981 № 3

LiNiVO₄

1980

6 Б912. Фазовые соотношения в системе $\text{LiVO}_3\text{—NiO}$ и некоторые свойства LiNiVO_4 . Ito Yoshitaka. Phase relation of system $\text{LiVO}_3\text{—NiO}$ and some properties of LiNiVO_4 . «Rept. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol.», 1980, № 5, 163—173 (англ.)

фазовые
соотношения
в системе

$\text{Li}_2\text{O—NiO—V}_2\text{O}_5$

С помощью ТГА, ДТА и обычной а также высокотемпературной дифрактометрии изучены фазовые соотношения в системе $\text{Li}_2\text{O—NiO}$ (I) — V_2O_5 (II). Исходным в-вом для приготовления I служил $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, к-рый разлагался до I-при 1000° . II получали из NH_4VO_3 нагреванием до 600° . Образцы в системе получали нагреванием смеси I, II и Li_2CO_3 при 300° (для удаления CO_2), затем смесь оксидов прессовали и нагревали при $350\text{—}1200^\circ$ в течение 6—20 час. Приведена фазовая диаграмма системы LiVO_3 (III)—I в интервале т-р $500\text{—}1600^\circ$. В системе обнаружена фаза типа шпиннели LiNiVO_4 (IV), к-рой предшествует образование III и $\text{LiNi}(\text{VO}_3)_3$. Определена константа решетки IV, равная $a\ 8,220 \pm 0,001\ \text{\AA}$ (получение при 1000°) и $8,217\ \text{\AA}$ (получение при 700°) при комн. т-ре. Изменение параметра решетки может быть объяснено увеличением концен-

ж. 1981. № 6

иона Ni^{2+} в тетраэдрич. положениях. Измерена электропроводность и термо-э. д. с. образцов IV. Электропроводность IV пропорциональна парц. давл. кислорода в области давл. O_2 от $4 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ атм. Термо-э. д. с. IV при 900° равна $\sim 2,3 \mu V/\text{град}$, что указывает на p-тип проводимости IV. Л. Г. Титов

1980

 $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$

7 Б397. Кристаллическая структура $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$. Massa W e r n e r. Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$. «Z. Kristallogr.», 1980, 153, № 3—4, 201—210 (нем.; рез. англ.)

Соединения Li_3MF_6 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}$) существуют в двух полиморфных модификациях: низкот-рной α со структурой типа криолита, и высокот-рной β , образующейся при нагревании при т-ре 600—800° и метастабильно сохраняющейся в обычных условиях. Прове-

Кристаллич.
структура



X. 1981 N 4

дено рентгенографич. исследование (методы прецессии, Вейсенберга и дифрактометра, МНК, анизотропное приближение, $R=0,035$ для 1991 отражений) кристаллов β - Li_3VF_6 (I), синтезированных взаимодействием LiF и VF_3 при t -ре 900° . Параметры монокл. решетки I: a 14,405, b 8,688, c 10,082 Å, β $95,84^\circ$, ρ (изм.) 2,94, ρ (выч.) 2,949, $Z=12$, ф. гр. $C2/c$. Атомы V в структуре I находятся в октаэдрич. координации ($\text{V}-\text{F}$ 1,899—1,969 Å). Атомы Li характеризуются двумя типами координации: 7/9 атомов Li располагаются в центрах октаэдров ($\text{Li}-\text{F}$ 1,867—2,649), а оставшиеся 2/9 атомов Li — в центрах тетраэдров ($\text{Li}-\text{F}$ 1,840—1,909). Один центральный октаэдр вокруг V и 4 октаэдра вокруг Li соединяются ребрами в кластеры состава $\text{VLi}_4\text{F}_{26}$; тетраэдры LiF_4 соединяются общим ребром в группировки Li_2F_6 . Октаэдрич. и тетраэдрич. группировки соединяются вершинами и ребрами в трехмерный каркас. На основе определенной структуры I выдвинут структурный механизм перехода $\alpha \rightarrow \beta$ для соединений серии Li_3MF_6 .

С. В. Соболева

$\text{Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5-x$

1980

10 Б812. Термодинамическое исследование литий-ванадиевых бронз методом кулонометрического титрования. Попов А. В., Metlin Yu G., Tret'yakov Yu. D. Thermodynamic study of lithium-vanadium bronzes by coulometric titration. «J. Solid State Chem.», 1980, 31, № 1, 23—30 (англ.)

т. д. с. с. в. с.

Преобладающая Li^+ -ионная проводимость β -сподумена $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (I) в интервале т-р 713—833 К и давл. O_2 от 10^{-4} до $10^{-6,3}$ атм подтверждена измерениями электропроводности ячеек $\text{Pt}|\text{I}|\text{Pt}$ и $\text{Pt}, \text{Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_{5-x}(\text{II})|\text{I}|\text{II}, \text{Pt}$. Установлено, что электронная проводимость $I \sigma_e$ не превышает $1 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а общая проводимость $\sigma_e + \sigma_{\text{Li}}$ больше, чем $1,6 \cdot 10^{-5}$ при 713 К и $1,2 \cdot 10^{-4}$ при 833 К, следовательно, $t_{\text{Li}} + > 0,99$. Из измерений э. д. с. ячейки $\text{Pt}, \text{Li}_2\text{CO}_3|\text{I}|\text{II}, \text{Pt}$ (1) в области $P_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 10^{-6,3}$ атм, $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм, $T = 833$ К для р-ции $1/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_{(\text{II})} + 1/2 \text{CO}_2 + 1/4 \text{O}_2$ (2) получено $\Delta G = -63\,700 (\pm 2000) + 4050 (\pm 300) \lg P_{\text{O}_2}$ (Дж/моль Li). С использованием лит. данных для процесса $\text{Li}_{(\text{металл})} \rightarrow \text{Li}_{(\text{II})}$ (3) найдено $\Delta \bar{G}_{\text{Li}} = -356\,000 (\pm 2000) + 50 (\pm 300) \lg P_{\text{O}_2}$ Дж/моль (4) в тех же условиях

Х-1980.110

Ур-ние (4) показывает очень слабую зависимость $\Delta\bar{G}_{Li}$ от P_{O_2} , причем ошибка определения $\Delta\bar{G}_{Li}$ больше, чем влияние изменения P_{O_2} в изученных пределах. Это позволило использовать II как электрод сравнения в ячейках с неразделенным газовым электродным пространством при исследовании $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - γ (III). Из T -ной зависимости э. д. с. ячейки (1) при $P_{O_2} = 10^{-6,3}$ атм, $P_{CO_2} = 1$ атм для р-ции (2) найдено $\Delta\bar{G} = 6000(\pm 1000) - 179(\pm 4)T$ Дж/моль Li, откуда для (3) $\Delta\bar{G}_{Li} = -349\,000(\pm 4000) - 10(\pm 4)T$ Дж/моль в интервале 713—833 К. Парц. свободная энергия Li во всей области гомогенности III определялась из измерений в трехэлектродной ячейке Pt(A), II|I|Pt(B), III|I|III, Pt(C), где контакты A и B использованы для измерений э. д. с., а B и C — для кулонометрич. дозирования Li в рабочий электрод (средний). В результате для процесса $\text{Li}_{(II)} \rightarrow \text{Li}_{(III)}$ в области $0,224 \leq x \leq 0,464$, $10^{-4} \leq P_{O_2} \leq 10^{-6,3}$ атм, $713 \leq T \leq 833$ К получено $\Delta\bar{G} = -15\,900(\pm 300) + 63\,000(\pm 500)x - 26(\pm 4)T + 98(\pm 2)xT$ Дж/моль, откуда для $\text{Li}_{(\text{металл})} \rightarrow \text{Li}_{(III)}$ $\Delta\bar{G}_{Li} = -365\,000(\pm 4000) + 63\,000(\pm 500)x - 36(\pm 5)T + 98(\pm 2)xT$, причем $\Delta\bar{S}_{Li}$ меняет знак при $x = 0,37$. Установлено, что верхний предел области гомогенности III не зависит от T -ры в области 713—833 К при фиксированном $P_{O_2} = 10^{-6,3}$ атм и отвечает $x = 0,467 \pm 0,002$, нижний предел соответствует $x = 0,222 \pm 0,002$.

А. Б. Кисилевский

$\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$
бронзы

41585

1980

20 Б825. Термодинамика упорядочения в $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ бронзах. Попов А. В., Metlin Yu G., Tret'yakov Yu. D. Thermodynamics of ordering in $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ lithium-vanadium oxide bronzes. «J. Solid State Chem.», 1980, 32, № 3, 343—350 (англ.)

Термодинамические св-ва $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ бронз определены электрохим. титрованием в гальванич. ячейках, обратимых по отношению к Li^+ : $\text{Pt}, \text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5, \text{Pt}$ (А) и $\text{Pt}, \text{Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5$ (I) $|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5, \text{Pt}$ (II) $|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5|\text{Pt}$ (III) (В). Э. д. с. элемента В измерялась между электродами I—II, а электрохим. Тт проводилось в цепи II—III. В кач-ве жидк. электролита использовался 0,5 мол. р-р LiClO_4 в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Измеренные э. д. с. стабильны до 0,1 мВ в течение 2 ч при постоянной т-ре 25 или 50°. Ток титрования $200 \pm \pm 1 \text{ A}$. Станд. электрод $\text{Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5$ синтезирован по р-ции $0,13\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Li}_{0,26}\text{V}_2\text{O}_5 + 0,13\text{CO}_2 + 0,065\text{O}_2$ при 560—570°. Вычислены парц. мольные величины ΔH , ΔG и ΔS_{Li} в Li-бронзе для интервала $0 \leq x \leq 0,64$. Изме-

(ΔH ; ΔG)

41585

РМХ N20

ние $\Delta\bar{S}$ бронз с составом носит «двугорбый» характер с минимумом при $x=0,33$. Предложена модель упорядочения Li^+ -ионов в бронзе, согласующаяся с понижением $\Delta\bar{S}$ при $x=0,33$. Показано, что фазовые переходы в бронзе $\beta \rightleftharpoons \gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \alpha$ кинетически заторможены, и результаты термодинамич. исследования не могут быть прямо сопоставлены с фаз. диаграммой Li-бронз. Л. Р.

LiV_2F_6

сумму,
параметры
решетки
 T_{tr}

1980
Williamson R. F., et al

Inorg. Chem., 1980, 19, n1,
31-34.

см. VF_2 и $\underline{\text{I}}$

$\text{Li}_x \text{V}_2\text{O}_5$
 LiVO_3

ΔH_f
(смет)

Х 1981 N18

18 Б863. Термохимия высокотемпературных и низкотемпературных фаз литий ванадиевых бронз $\text{Li}_x \text{V}_2\text{O}_5$. Dickens P. G., French S. J., Hight A. T., Pye M. F., Reynolds G. J. Thermochemistry of the high and ambient temperature lithium vanadium bronze phases $\text{Li}_x \text{V}_2\text{O}_5$. «Solid State Ionics», 1981, 2, № 1, 27—32 (англ.)

Методом твердофазного спекания при 650° LiVO_3 , V_2O_5 и V_2O_3 синтезированы $\alpha\text{-Li}_{0,04}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Li}_{0,30}\text{V}_2\text{O}_5$, $\beta'\text{-Li}_{0,48}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\gamma\text{-Li}_{1,0}\text{V}_2\text{O}_5$. Литиацией V_2O_5 н-бутиллитием в р-ре гексана получены низкот-рные модификации $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ (I), $\text{Li}_{0,45}\text{V}_2\text{O}_5$ (II) и $\text{Li}_{1,03}\text{V}_2\text{O}_5$ (III). Образцы тщательно охарактеризованы хим., спектроскопич. и рентгеноструктурным анализом. Их теплоты образования определены из измерений теплот р-рения в ферроцианидных р-рителях в калориметре LKB 8700 при $298,15$ К. Для расчета $\Delta H(\text{обр.})$ использованы лит. данные для соотв-щих компонентов и спец. определения $\Delta H(\text{обр.}, \text{LiVO}_3, \text{тв.}) = -1161,3 \pm 1,6$ кДж/моль. Для полученных бронз значения $-\Delta H(\text{обр.})$ составили соотв. $1564,6 \pm 1,9$; $1654,5 \pm 1,7$; $1716,1 \pm 1,8$; $1889,5 \pm 2,0$; $1582,4 \pm 1,9$; $1698,4 \pm 2,0$ и $1880,4 \pm 2,3$ кДж/моль. Расчитаны энтальпии р-ций ступенчатого образования

1981

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ из разных компонентов, их диспропорционирования и окисления. Парц. энтальпии ($\Delta H/x$) процесса $x\text{Li(тв.)} + \text{V}_2\text{O}_5(\text{тв.}) = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5(\text{тв.})$ составили $350,0 \pm 23,5$; $346,4 \pm 2,4$; $344,8 \pm 2,3$; $338,9 \pm 1,6$; $334,5 \pm 8,8$; $328,4 \pm 3,1$ и $320,2 \pm 1,9$ кДж/моль для вышеуказанных составов и использованы для обсуждения энергий связи Li в бронзах разной структуры и состава. Результаты сравнены с данными для K-, Na- и Ag-ванадиевых бронз.

А. Б. Кисилевский

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1981

(4Hf) / 95: 50521c Thermochemistry of the high and ambient temperature lithium vanadium bronze phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Dickens, P. G.; French, S. J.; Hight, A. T.; Pye, M. F.; Reynolds, G. J (Inorg. Chem. Lab., Univ. Oxford, Oxford, Engl. OX1 3QR). *Solid State Ionics* 1981, 2(1), 27-32 (Eng). The heats of formation of phases of $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ were detd. by soln. calorimetry. The high-temp. phases α - $\text{Li}_{0.04}\text{V}_2\text{O}_5$, β - $\text{Li}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5$, β' - $\text{Li}_{0.48}\text{V}_2\text{O}_5$, and γ - LiV_2O_5 were prepd. by solid-state reaction at 650° . ~~$\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0.45}\text{V}_2\text{O}_5$, and $\text{Li}_{1.03}\text{V}_2\text{O}_5$ were prepd. by butyllithiation in hexane.~~ The thermochem. of the 2 classes of material was examd. and related to structural features and behavior of V_2O_5 as a battery cathode material in Li cells.

C.A. 1981, 95, N6.

$\text{Li}_x \text{V}_2\text{O}_5$

1981

Cp;

96: 41925f Conditions for the formation of vanadium oxide bronzes $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (M = lithium, sodium, potassium) of β type. Fotiev, A. A.; Pletneva, E. D.; Khodos, M. Ya. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1981, 26(12), 3186-9 (Russ). The heat capacities of V bronzes, $\text{M}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ (M = Li, Na, or K) were measured calorimetrically and the temp. dependences of the free energies of formation at 298-1003 K were derived. The temp. dependences of the partial pressures of O_2 evolved in the reactions $0.27\text{MVO}_3(\text{s}) + 0.865 \text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) = \text{M}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5 + 0.0675 \text{O}_2(\text{g})$ were also detd. At 700-850 K, the rate of evolution of O decreases in the order $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$.

⊠
(+2)

$\text{Na}_x \text{V}_2\text{O}_5$,



$\text{K}_x \text{V}_2\text{O}_5$

C. A. 1982, 96, ~6

1981

 LiCl-VCl_2

(gray. quartz)

95: 121721f The lithium chloride-vanadium dichloride system. Hanebali, L.; Machej, T.; Cros, C.; Hagenmuller, P. (Univ. Bordeaux I, CNRS, 33405 Talence, Fr.). *Mater. Res. Bull.* 1981, 16(7), 887-901 (Fr). The phase diagram of the LiCl-VCl_2 system was investigated by x-ray diffraction on slowly cooled and quenched samples, as well as by DTA measurements. In the solid state three homogeneity ranges were obsd., all with a fcc. anion packing. The first one corresponds to the presence of V^{2+} ions and vacancies in a Li-deficient LiCl -type structure, which appears to be disordered at high temp. and more or less ordered at lower temp. The second range is a deficient spinel-type solid soln., in which there occurs another kind of ordering between cation and vacancies in both the octahedral and tetrahedral sites. The last range corresponds to an insertion of Li^+ ions in a CdCl_2 -type lattice, with a lamellar arrangement of divalent cations in the octahedral sites. The significant degree of disorder, which characterizes all these solid solns. at high temp. may be expected to lead to high mobility of the Li^+ ions.

C.A. 1981, 95, N 14.

$\text{NH}_4\text{LiSO}_4 (\text{T}_2)$

1981

Itoh K., Ishikawa H., Nakamura E.

Acta crystallogr., 1981, B37, N3, 664-666 (англ.)

Disordered structure of ferroelectric
ammonium lithium sulphate in the
high-temperature phase.

РЖХим., 1981

185480



Б (ф)

$\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

1982

1 Б772. Теплоемкость бронзы $\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$ в интервале 295—650 К. Филиппова С. Е., Демениский Г. К., Теплов О. А., Резницкий Л. А. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1982, 18, № 9, 1597—1598

Методами истинной теплоемкости и ДТА исследован образец окисной ванадиевой бронзы $\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$. На калориметре «DSC—III» фирмы «Setaram» измерена теплоемкость бронзы в интервале 295—650 К с шагом 5°. Показано, что теплоемкость во всем исследуемом интервале т-р изменяется монотонно, аномалии теплоемкости обнаружены не были. Из зависимости C_p — T методом численного интегрирования вычислены термодинамич. функции H_T — H_{298} и S_T — S_{298} с шагом в 50°. Для 298 К значение C_p составило 139,1 Дж/моль·К.

Автореферат

C_p ;

Х. 1983, 19, 11

$\text{Li}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$

1982

97: 203915c Heat capacity of bronze ($\text{Li}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$) in the 295-650 K range. Filippova, S. E.; Demenskii, G. k.; Teplov, O. A.; Reznitskii, L. A. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1982, 18(9), 1597-8 (Russ). DTA was used to study $\text{Li}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze. The heat capacity at 295-650 K was detd. calorimetrically and entropy and enthalpy values were derived.

G;

C.A. 1982, 97, N24

$\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$

1982

12 E430. Теплоемкость бронзы $\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$ в интервале 295—650 К. Филиппова С. Е., Демен-

ский Г. К., Теплов О. А., Резницкий Л. А. «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1982, 18, № 9, 1597—1598

Методом диффер. термич. анализа (ДТА) и «истинной теплоемкости» в интервале т-р 295—650 К измерена теплоемкость бронзы состава $\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$. С помощью численного интегрирования рассчитаны термодинамич. ф-ции H_T-H_{298} и S_T-S_{298} с шагом 50 К, которые представлены в таблице. Методами истинной теплоемкости и ДТА установлено отсутствие фазовых переходов во всем исследуемом интервале т-р. Е. 3.

Ср;

Ф. 1982, 18, № 12.

Li-ванадаты

1982

1 23 Б888. Фазовые превращения системы $M_2O-V_2O_5$ и физико-химические характеристики ванадатов щелочных металлов. Красильников В. Н., Ходос М. Я., Переляева Л. А. «Химия, технол. и применение ванадиев. соедин. Тез. докл. 4 Всес. совещ., Нижний Тагил, 15—18 июня, 1982. Ч. 2». Свердловск, 1982, 72

ΔH_f ;

44

С помощью рентгенографич. и микроскопич. анализов изучены фазовые соотношения в системах $M_2O-V_2O_5$ (I) (M — щел. металл). В системе Li_2O-I подтверждено образование мета- и орто-ванадатов. В системе Na_2O-I установлено образование орто-, пиро-, мета-, пента-, гекса- и поливанадата $K_2V_8O_{21}$. В системе Rb_2O-I обнаружены ванадаты аналогичного состава, кроме поливанадата. В системе Cs_2O-I образуется орто-, пиро-, мета-, гекса- и тетраванадаты. Определены станд. энтальпии образования ванадатов.

Л. Г. Титов

Х. 1982, 19, № 23

Na - vanajaam

K — . —

Rb — . —

Cs — . —



$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1982

24 Б897. Исследование β -фазы литий-ванадиевых бронз электрохимическими методами. Попов А. В., Метлин Ю. Г., Третьяков Ю. Д. «Химия, технол. и применение ванадиев. соедин. Тез. докл. 4 Всес. совещ., Нижний Тагил, 15—18 июня, 1982. Ч. 2». Свердловск, 1982, 63

ΔG_f

Методом э. д. с. с кулонометрич. Тт в обратимых по литию гальванич. цепях определена парц. мол. энергия Гиббса $\Delta \bar{G}_{\text{Li}} = f(x, T)$ в бронзах $\beta = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ состава $0,02 \leq x \leq 0,64$ ($25-50^\circ\text{C}$) и $0,22 \leq x \leq 0,47$ ($75-550^\circ\text{C}$). Импульсно-токовым релаксац. методом с использованием литий-проводящего тв. электролита измерен коэф. диффузии лития в бронзе при $200-550^\circ\text{C}$. Термодинамич. данные подтверждают существование равновесной мех. смеси β - и β' -фаз в интервале $0,36 \leq x \leq 0,44$ (25°C). При повышении т-ры двухфазная область сужается и выше 100°C исчезает. Обсуждается механизм

X. 1982, 19, N 24

упорядочения, имеющего место в бронзе состава $\text{Li}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$. Для нее константа разупорядочения $K=7 \cdot 10^{-5}$ при 25°C . Результаты модельного расчета энтропии удовлетворительно согласуются с экспериментом. Коэф. диффузии лития при изменении x от 0,22 до 0,46 увеличивается в 30 раз и составляет $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для $\text{Li}_{0,46}\text{V}_2\text{O}_5$ при 550°C . Результаты его измерения подтверждают, что при 200°C и выше упорядочение ионов лития практически отсутствует. Энергия активации диффузии равна 75—90 кДж/моль в зависимости от содержания лития.

А. С. Гузей



Li_xVO_2

$0 \leq x \leq 1$

параметры
решетки

х. 1982, 19, N 17.

1982

1) 17 Б391. Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$): серия новых оксидов со слоистой структурой. Vigyasagar K., Gopalakrishnan J. Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$): a new series of layered oxides. «J. Solid State Chem.», 1982, 42, № 2, 217—219 (англ.)

Взаимодействием Li_xVO_2 (I) с стехиометрич. кол-вами Br_2 в CHCl_3 (II) с послед. отмывкой от образующегося LiBr в MeCN , получен Li_xVO_2 (III), где $0,1 \leq x \leq 0,75$, имеющий дефектную слоистую структу-

ру, пр-ную от I. Параметры гексагон. решетки III изменяются с увеличением x соотв. в пределах: a 2,89—2,84, c 14,24—14,80 А. Аморф. III ($x=0$) образуется при обработке I избытком Br_2 в II в течение 14 дней. При 450° в вакууме аморф. III переходит в монокл. модификацию VO_2 . М. Б. Варфоломеев

$\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_{4,95}\beta$

1982

21 Б1037. О природе высокотемпературного фазового перехода в оксидной ванадиевой бронзе $\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_{4,95}\beta$. Волков В. Л., Новак П. Я. «Ж. неорг. химии», 1982, 27, № 7, 1658—1663

Найдено, что при фазовом переходе в оксидной ванадиевой бронзе $\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_{4,95}\beta$ в интервале t -р 673—873 К происходит перераспределение ионов лития по возможным позициям в крист. решетке. Высказано предположение о том, что наблюдающиеся при этом резкое увеличение электропроводности и аномалии других физ.-хим. св-в являются следствием указанных структурных изменений.

Резюме

T_{tr} ,

X. 1982, 19, w21

$\text{Li}_3\text{VO}_4 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$

1983

раздел
гидрохимия

100:57471s Phase relations in the pseudoternary lithium vanadate (Li_3VO_4)-lithium silicate (Li_4SiO_4)-lithium germanate (Li_4GeO_4) system. Che, Guangcan; Tang, Disheng (Inst. Phys., Acad. Sin., Beijing, Peop. Rep. China). *Wuli Xuebao* 1983, 32(8), 1061-7 (Ch). The phase transitions of Li_3VO_4 and Li_4SiO_4 and the phase diagrams of Li_3VO_4 - Li_4SiO_4 , Li_3VO_4 - Li_4GeO_4 pseudobinary and Li_3VO_4 - Li_4SiO_4 - Li_4GeO_4 pseudoternary systems were studied by DTA and x-ray diffraction. In the pseudobinary system, the addn. of Li_3VO_4 into Li_4SiO_4 or Li_4GeO_4 stabilizes the high-temp. phase. The stabilization of a high-temp. phase with high ionic cond. can be used to examine the behavior of Li ionic conductors.

C.A. 1984, 100, N8

Li V₂F₆

DM. 16630 1983

) 20 Б396. Кристаллическая структура LiV₂F₆, смешанновалентного трирутила. Crystal structure of LiV₂F₆, a mixed-valence trirutile. Metzger R. M., Heimer N. E., Kuo C. S., Williamson R. F., Boo W. O. J. «Inorg. Chem.», 1983, 22, № 1, 1060—1064 (англ.)

С целью определения вида и степени искажения октаэдров VF₆ и его влияния на энергию электронного 3d-уровня, позволяющих интерпретировать магнитные св-ва большого семейства магнетиков, а также с целью подтверждения упорядочения ионов Li⁺ и V^{2+,3+} проведено рентгеноструктурное исследование (λMo-K_{α1}, МНК в изотропно (Li)-анизотропном (V, F) приближении R 0,050, R_w 0,087 по 371 отражению) LiV₂F₆ (I). Кристаллы I тетрагон., a 4,697, c 9,289 Å, Z 2, ф. гр. P4₂/mnm получены из LiF, VF₂ и VF₃ в вакуумированной Mo-ампуле при 800°С за 28 дней. I кристаллизуется в структуре трирутила (тапиолита). Ионы V²⁺ и V³⁺ статистически занимают одну позицию, образуя

кристал.
структура

х. 1983, 19, № 20

пары кристаллографически-эквивалентных ромбически искаженных октаэдров VF_6 , связанных общим ребром. Эти пары, разделенные октаэдрами LiF_6 образуют цепочки вдоль оси c . Межатомные расстояния: $Li-V$ 3,090 Å, $V-F$ 1,975—2,008, $Li-F$ 2,056—2,093 Å. Выявленный «рутиловый» тип искажения октаэдров VF_6 доказал, что взаимодействие ближайших атомов $V-V$ имеет ферромагнитную, а вторых ближайших атомов $V-V$ — антиферромагнитную природу. Приведен расчет энергии Маделунга для разных схем ионизации атомов.

И. В. Лапина



LiV_2F_6

Ommuck 16630.

1983

Кремни-
содержащая

Metzger R.M., Heimer
N.E., et al.

Inorg. Chem., 1983,
22, ● N 7, 1060-1064.

система
 $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{VO}_2$

1983

6 E685. Фазовые превращения и термодинамические характеристики оксидных ванадиевых бронз системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{VO}_2$. Волков В. Л. «Ж. неорганич. химии», 1983, 28, № 2, 477—481

фазов. превр.
и
термодин.
характер.

ср. 1983, 18, № 6

$\frac{1}{2}O_5 - LiVO_3$

1983

' 98: 114574u Phase transformations and thermodynamic characteristics of vanadium oxide bronzes of the lithium oxide-vanadium(V) oxide-vanadium(IV) oxide system. Volkov, V. L. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1983, 28(2), 477-81 (Russ). Phase transitions in the V_2O_5 - $LiVO_3$ system were studied at 10^{-5} atm O. The pressure-temp. phase diagram was constructed for $Li_xV_2O_5$ ($0 < x \leq 1$) and partial thermodyn. parameters for O disson. were calcd.

состав
гидрат.

C.A. 1983, 98, N14

LiVO_2

1985

24 Б3226. Превращение LiVO_2 с уменьшенным содержанием лития в шпинельную структуру. Transformation of delithiated LiVO_2 to the spinel structure. De Picciotto L. A., Thackeray M. M. «Mater. Res. Bull.», 1985, 20, № 2, 187—195 (англ.).

Методами РФА и ДСК исследовано фазовое поведение при нагревании соединений $\text{Li}_{0,5}\text{VO}_2$ и $\text{Li}_{0,45}\text{VO}_2$, полученных с помощью хим. экстракции Li р-ром Br_2 в CHCl_3 по р-ции $\text{LiVO}_2 + (1-x)/2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{VO}_2 + (1-x)\text{LiBr}$. Обнаружено, что нагревание в вакууме этих соединений приводит в обл. т-р $250\text{--}300^\circ\text{C}$ к образованию шпинели $\text{Li}[\text{V}_2]\text{O}_4$ в 1-м случае и катиондефицитной шпинели $\text{Li}_{0,9}\text{V}_{0,1}[\text{V}_{1,9}\square_{0,1}]\text{O}_4$ с вакансиями в октаэдрич. В-положениях во 2-м случае. Последнее превращение необратимо и шпинельная структура стабильна до 420°C .

Г. Л. Апарников

Х. 1985, 19, N 24

LiVO_2

1985

5 Б2216. Получение кристаллов LiVO_2 . Preparation of LiVO_2 crystals. Hewston T. A., Chamberland B. L. «J. Solid State Chem.», 1985, 59, № 2, 168—173 (англ.)

Два морфологически отличных типа кристаллов LiVO_2 получены электролитич. методом из солевого расплава с исходным составом: 2,4 г $\text{LiOH} + 3$ г $\text{V}_2\text{O}_5 + 6$ г LiCl ; в виде гексагон. пластинок (I) и в виде псевдооктаэдрич. дендритов (II). Условия получения I и II: 800°C , напряжение 2,8 В, ток 1,0 А, время 3 ч., для II — 800°C , 3,0 В, 0,1—0,5 А, 7 ч. Кристаллы исследованы рентгенографически, методами ДТА, ДСК, электронной сканирующей микроскопии; проведено измерение магн. восприимчивости. Кристаллы I м. б. отнесены к СТ тригон. $\alpha\text{-NaFeO}_2$, ф. гр. $R\bar{3}m$; с учетом дополнит., слабых рефлексов гексагон. сверхструктура I описывается параметрами решетки: $a 9,838 = 2\sqrt{3}a'$, где a' 2,84 и с 14,755 А, с возможными ф. гр. $P6_222$ и $P6_422$. Кристаллы II представляют собой псевдокубич. фазу с гранецентр. ячейкой a 8,31 А и относятся к СТ атакамита, ф. гр. $Fd\bar{3}m$.

Г. Д. Илюшин

получение

X. 1986, 19, N 5

$\text{Li}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

1985

3 БЗ126. Термическое разложение $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Милова Г. Д., Ивакии А. А.,
Переляева Л. А., Федюков А. С. «Ж. неорган.
химии», 1985, 30, № 10, 2507—2511

Методами РФА, ИК и ЭПР спектроскопии исследо-
ваны фазовые превращения $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na},$
 K) (I) при нагревании до 600°C . Установлено, что фа-
зовый состав продуктов термоллиза I зависит как от
т-ры и продолжительности термич. обработки, так и от
величины парц. давл. кислорода. Предложены схемы
термич. разл. соединений. Конечным продуктом термо-
лиза I в вакууме является бронза $\text{M}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ (β).

Резюме

(+2) (X)
термическое
разложение

х. 1986, 19, № 3

● $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[Am. 22359]

1985

$\text{Li}_x(\text{Mo}_{0.3}\text{V}_{0.7})\text{O}_5(\text{K})$

Rodante F., Tocchi M.,

A5H, A56; *Thermochim. acta*,

1985, ● 94, N2, 249 -
256.

1986

 LiVO_2
 $\text{Li}_{0,7}\text{VO}_2$

6 БЗ099. Изучение двойного оксида LiVO_2 и его аномального поведения. A study of the ternary oxide LiVO_2 and its anomalous behavior. Hewston T. A., Chamberland B. L. «J. Solid State Chem.», 1986, 65, № 1, 100—110 (англ.)

В диапазоне т-р 80—620 К с помощью РФА, хим-анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии, ДСК, ТГА, измерений электросопротивления и магн. восприимчивости исследовано фазовое поведение нестехиометрич. $\text{Li}_{0,7}\text{VO}_2$. В районе 200 К наблюдался полуобратимый фазовый переход с аномальными магн., электрич. и термич. св-вами. Переход очень постепенный, имеет некооперативный характер с порядком больше 1, и сильно зависит от формы монокристаллов и их термич. предыстории. Предположено, что движущей силой перехода является не структурная нестабильность, а появление крит. расстояния при изменении типа связи $\text{V}^{3+}—\text{V}^{3+}$. Выше т-ры перехода образец существует в виде двумерного металла с малой шириной зоны.

По резюме

X. 1987, 19, № 6.

$\text{Li}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

1986

3 БЗ045. Равновесное давление паров воды над поливанадатами $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Волков В. Л., Захарова Г. С., Ивакин А. А. «Ж. неорганич. химии», 1986, 31, № 10, 2561—2566

В интервале t -р 293—343 К определены равновесные давл. паров воды над поливанадатами $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Рассчитаны $\Delta_r G$ и $\Delta_r H$ процесса дегидратации соединений в зависимости от содержания воды в конечном продукте. Парц. молярная энтальпия воды уменьшается от лития к калию и при 313 К равна $-42,3 \pm 2,8$, $-53,8 \pm 4,1$, $-66,5 \pm 3,6$ кДж/моль соотв. для $\text{Li}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30,7} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Резюме

(+2) $\boxtimes$

Х. 1987, 19, N3.

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$

1987

$0,2 < x < 2,0$

~ 23 Б3114. Внедрение лития в $\text{Li}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_4$. Lithium insertion into $\text{Li}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_4$. De Picciotto L. A., Thackeray M. M. «6th Int. Conf. Solid State Ionics, Garmisch—Partenkirchen, Sept. 6—11, 1987. Extended abstr.» S. 1., s. a., 455—456 (англ.)

Вольтамперометрическим методом изучены структурные и электрохим. св-ва шпинели $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (I) ($0,2 < x < 2,0$). Показано, что процесс внедрения лития в I и экстракции лития из I обратимый. При малых значениях x I обладает дефектной решеткой каменной соли.

Л. Г. Титов

Х. 1988, N 23

LiVO₂(K)

10m. 26615

1987

Mewston T. H., Chamber-
land B. L.,

критич.
темпер.

J. Phys. and Chem.
Solids, 1987, 48, N2,
97-108.

$\text{Li}_x \text{V}_2\text{O}_5$

1987

7 БЗ030. Термодинамические свойства электрохимической цепи $\text{Li}|\text{LiClO}_4$ (пропиленкарбонат)| $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.
Торощина Е. И., Равдель Б. А., Тихонов К. И.
«Электрохимия», 1987, 23, № 11, 1534—1537

Для подтверждения равновесности бестокового потенциала измерено напряжение цепи $\text{Li}|\text{LiClO}_4$ (пропиленкарбонат)| $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ для степеней восстановления $x=0,1; 0,2; 0,45; 0,7; 0,8$ при конц-ях LiClO_4 0,5; 0,75; 1,0 М. Измерена зависимость равновесного напряжения от т-ры. Отсутствие интервалов независимости энтропии р-ции от x подтверждает образование фаз переменного состава при электрохим. восстановлении V_2O_5 . При $x \approx 0,25-0,30$ происходит образование тв. р-ра $\text{Li}_n\text{V}_2\text{O}_5$ в V_2O_5 . При $x \approx 0,5$ весь исходный оксид превращается в бронзу состава $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$. При $x > 0,5$ происходит быстрое упорядочивание структуры и ур-ние равновесной р-ции имеет вид $m\text{Li}^+ + \text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5 + me \rightleftharpoons \text{Li}_{0,5+m}\text{V}_2\text{O}_5$.
А. Л. М.

термод. св-ва

Х. 1988, 19, № 7

LiVO_2

1987

21 Б2026. Нейтронографическое уточнение структуры LiVO_2 с дефицитом лития. Structural refinement of delithiated LiVO_2 by neutron diffraction. Thackeray M. M., de Picciotto L. A., David W. I. F., Bruce P. G., Goodenough J. B. «J. Solid State Chem.», 1987, 67, № 2, 285—290 (англ.)

Нейтронографически (λ 1,384 Å, метод Ритвельда, ф-ция Войта, МНК до R_p 19,92, R_{wp} 14,09 при R_E 10,50%) изучена структура LiVO_2 с дефицитом Li— $\text{Li}_{0,22}\text{VO}_2$ (I). Кристаллы I гексагон., a 2,878, c 14,189

Å, ф. гр. $R\bar{3}m$. В структуре чередуются октаэдрич. слои атомов Li и V, образованные атомами O, размещенными по позициям кубич. плотнейшей упаковки. Часть атомов V диффундирует в вакансии Li-слоя. Структурная ф-ла получена в результате уточнения $(\text{Li}_{0,19}\text{V}_{0,33})\text{[V}_{0,67}\text{]O}_2$. Атомы Li не удалось локализовать в тетраэдрич. пустотах слоя. Обсужден механизм 3-мерной диффузии в I, определен средн. размер кристаллитов 190 Å.

С. С. Мешалкин

структура

X. 1987, 19, ~21

$\text{Li}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$

1987

12 Б3025. Изменение энтальпии и энтропии при плавлении оксидных ванадиевых бронз типа $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Волков В. Л., Бушманов В. Д. Ж. «Изв. АН СССР. Неорган. матер.», 1987, 23, № 1, 132—134

С использованием дифференциального сканирующего микрокалориметра определены $\Delta_{\text{fus}}H$ оксидных ванадиевых бронз. $\text{Li}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (I), $\text{K}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (II) и $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$, равные соотв. $45,8 \pm 4,6$, $58,0 \pm 2,9$, $57,7 \pm 1,2$, $44,4 \pm 4,4$, $68,4 \pm 6,8$ и $74,7 \pm 7,5$ кДж/моль. В атмосфере воздуха определено ΔH окислительного плавления I и II: 61 ± 5 и 59 ± 5 кДж/моль соотв. Для II обнаружен фазовый переход при 803 К с $\Delta_{\text{trs}}H = 1,2 \pm 0,1$ кДж/моль и $\Delta_{\text{trs}}S = 1,5 \pm 0,1$ Дж/моль·К. Вблизи т-ры фазового перехода обнаружено резкое уменьшение параметров a , c и угла β элементарной ячейки кристаллич. структуры.

Автореферат

T_{tr} , ΔH_{tr}

(45) 

Х. 1987, 19, N 12.

LiMnVF_6

1988

13 Б2025. Na_2SiF_6 и упорядоченный тип трирутила: кристаллическая и магнитная структура α - и β - LiMnVF_6 . Na_2SiF_6 and ordered trirutile-types: crystal and magnetic structure of α - and β - LiMnF_6 / Courbion G., Jacoboni C., Wolfers P. // Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.— 1988.— 25, № 4.— С. 359—374.— Англ.

Γ_{t2}

Методом РСТА изучено строение α - LiMnVF_6 (I) и β - LiMnVF_6 (II) (λ_{Mo} , 730 и 592 ненулевых отражения, R 0,0242, 0,0257 соотв.). I получен в гидротермальных условиях при 670°С/190 мПа в присутствии HF, II при закалке от 690°С. Методом ДТА установлено, что I обратимо переходит в II при 613°С. Для гексагон. I и тетрагон. II a 8,7111, 4,7362, c 4,6540, 9,4102 Å, Z 3,2, ф. гр. $P321$ и $P4_2nm$ соотв. Для I установлен СТ Na_2SiF_6 , расстояния в октаэдрах Li—F 2,016—2,020. Mn—F 2,100—2,167. V—F 1,932—1,958 Å.

X. 1989, № 13

СТ II — упорядоченный трирутил с Li—F 2,055—2,143, Mn—F 2,081—2,128, V—F 1,927—1,955 Å. Методом нейтрографии изучена магн. структура I и II. I ниже 26 К гелимагнетик с антипараллельными спинами Mn^{2+} и V^{3+} , II — ферримагнетик с остаточной намагниченностью ниже 17 К. Магн. структура II объясняется $F_x G_y$ конфигурацией Mn^{2+} и V^{3+} спинов. Приведены значения I , $d(hkl)$ для I при 4,2 К. Т. А. Топоренская.



Li V₂O₅

1988

ЯМР и электронный фазовый переход в Li_xV₂O₅ типа γ/А.В.

Дмитриев, П.Я.Новак, Е.Е.Флятау и др.

// Докл. АН СССР. — 1988. — Т. 300, № 3. — С. 638–640.

Библиогр.: 5 назв.

— — 1. Бронзы ванадиевые — Фазовые превращения. 2. Бронзы ванадиевые — Спектры ЯМР.

№ 108980

УДК 541–124:539.29

18

№ 6588

НПО ВКП 12.10.88

ЕКЛ 17.8

ZnV_2O_6 - $LiMoVO_6$

1988

109: 44172f Energetics of brannerite-type solid solutions: the systems zinc vanadate (ZnV_2O_6)-lithium molybdenum vanadium oxide ($LiMoVO_6$) and magnesium vanadate (MgV_2O_6)- $LiMoVO_6$. Mocala, K.; Navrotsky, A. (Dep. Geol. Geophys. Sci., Princeton Univ., Princeton, NJ 08544 USA). *J. Solid State Chem.* 1988, 73(1), 224-34 (Eng). Enthalpies of mixing in brannerite-type solid solns. ZnV_2O_6 - $LiMoVO_6$ and MgV_2O_6 - $LiMoVO_6$ were detd. by transposed temp.-drop soln. calorimetry into a molten sodium molybdate solvent at 702°. The ZnV_2O_6 - $LiMoVO_6$ system shows zero heats of mixing (to ± 2 kJ/mol) and sym. neg. excess vols. of mixing. The MgV_2O_6 - $LiMoVO_6$ system shows more complex behavior, with pos. enthalpies of mixing at MgV_2O_6 -rich end and neg. heats of mixing at $LiMoVO_6$ -rich compns. Vols. of mixing are neg. at MgV_2O_6 -rich compns. and essentially zero on the $LiMoVO_6$ -rich side. This complex behavior suggests that several effects compete to result in the obsd. energetic and structural behavior. These factors may be (a) strain energy assocd. with size-mismatch, (b) the relaxation of rather long Mg-O bonds in MgV_2O_6 upon solid soln. formation, and (c) the effect of simultaneous coupled substitution of Li on Mg sites and of Mo on V sites, possibly with some short-range order.

(ΔH_{mix})

C.A. 1988, 109, N 6

LiVO₃

1988

16 Б3045. Масс-спектрометрическое исследование образования газообразных ванадатов щелочных металлов. Семенов Г. А., Козюкова Н. В., Слободин Б. В. «Высокотемператур. химия силикатов и оксидов. Тез. докл. 6 Всес. совещ., Ленинград, 19—21 апр., 1988». Л., 1988, 112—114

Масс-спектрометрическим методом изучено испарение метаванадатов щел. металлов LiVO₃, NaVO₃, KVO₃, RbVO₃ (I) и CsVO₃ (II). Показано, что наименьшая степень диссоциаций у II. Приведены коэф. ур-ний давл. пара I и II. По II и III законам термодинамики рассчитаны $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}_{298}$, равные соотв. для I 374 ± 10 и 395 ± 4 ; II 331 ± 13 и 387 ± 1 кДж/моль. Методом ДСК измерена теплоемкость II в интервале т-р 290—960 К. По усредненным величинам $\Delta_{\text{sub}}H$ и лит. данным о $\Delta_f H^{\circ}$ тв. метаванадатов рассчитаны — $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ газ. I и II, равные соотв. 763 ± 15 и 789 ± 20 кДж/моль. А. Л. М.

RbVO₃

(44) ☒

Х. 1988, 19, IV 16

LiVO_3

1989

111: 1416581 Thermal x-ray study of phase diagrams of a lithium vanadate (LiVO_3)-sodium vanadate (NaVO_3) system. Hubnova, R. S.; Filatov, S. K.; Grebenshchikov, R. G. (Inst. Khim. Silik., Leningrad, USSR). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1989, 306(5), 1148-51 [Phys. Chem.] (Russ). DTA and x-ray phase anal. studies indicate formation of NaLiV_2O_6 (isostructural with Na and Li metavanadates), ordered $(\text{Na}, \text{Li})\text{LiV}_2\text{O}_6$ (LiVO_3 side) and $\text{Na}(\text{Na}, \text{Li})\text{V}_2\text{O}_6$ (NaVO_3 side) solid solns., and disordered $(\text{Na}, \text{Li})_2\text{V}_2\text{O}_6$ solid solns. ($>300^\circ$). The min. melting compn. (38 mol % NaVO_3) m. $568 \pm 7^\circ$.

LiVO_3

(4) NaVO_3

C.A. 1989, 111, N16

LiVO_{3-x}

1989

14 Б3053. Определение нестехиометрии в LiVO_{3-x} методом кулонометрического титрования. Nonstoichiometry in LiVO_{3-x} by coulometric titration / Ito Yoshitaka, Maruyama Toshio, Saito Yasutoshi // Solid State Ionics.— 1989.— 31, № 4.— С. 287—290.— Англ. Место хранения ГПНТБ СССР

Давление диссоциации кислорода над LiVO_{3-x} при 607°C определено методом э. д. с. с использованием кулонометрич. Тт в гальванич. элементе $\text{Pt}, \text{O}_2, \text{LiVO}_{3-x}/\text{TЭ}/\text{O}_2$ ($P=0,21$ ат), Pt , где ТЭ — O^{2-} -ионный тв. электролит $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$. Равновесное давление O_2 зависит от нестехиометрии, $\lg P(\text{O}_2)$ (ат.) $= -7,3$ в интервале $0,04 \leq x \leq 0,11$ уменьшается в интервале $0,11 \leq x \leq 0,20$ и остается постоянным $\lg P = -12,3$ при $x \geq 0,20$. Из эксперим. данных установлено, что $x \sim P^{1/4}(\text{O}_2)$. Доминирующими дефектами являются ассоциации О-вакансий и ионов V^{4+} . Методом РФА установлено присутствие в продуктах разложения LiV_2O_5 и Li_3VO_4 , образующихся по схеме $5\text{LiVO}_2 = 2\text{LiV}_2\text{O}_5 + \text{Li}_3\text{VO}_4 + 0,5\text{O}_2$.

Л. Резницкий

(Кр)

X. 1989, N 14

MnV₂O₆ - LiMoVO₆

1989

111: 85005p Energetics of brannerite-type solid solutions: the system manganese vanadate (MnV₂O₆)-lithium molybdenum vanadium oxide (LiMoVO₆)-molybdenum oxide (Mo₂O₆). Mocala, K.; Navrotsky, A. (Dep. Geol. Geophys. Sci., Princeton Univ., Princeton, NJ 08544 USA). *J. Solid State Chem.* 1989, 80(1), 45-55 (Eng). Brannerite-type solns. in the system MnV₂O₆-LiMoVO₆-Mo₂O₆ (MnLi ϕ) were studied by high-temp. drop-soln. calorimetry and x-ray diffraction. Enthalpies of mixing, referred to brannerite std. states, are $\Delta H_{\text{mix}} = y(1-y)(24.8 - 51.7y)$ kJ/mol for $(1-y)\text{MnV}_2\text{O}_6 - y\text{LiMoVO}_6$ (MnLi) and $\Delta H_{\text{mix}} = 23.4x(1-x)$ for $(1-x)\text{MnV}_2\text{O}_6 - x\text{Mo}_2\text{O}_6$ (Mn ϕ). A fit to all the data simultaneously (the two joins above, three ternary points, and one point along Li ϕ) gives values similar to those above for $\Delta H_{\text{mix}}(\text{MnLi})$ and $\Delta H_{\text{mix}}(\text{Mn}\phi)$ while suggesting a neg. heat of mixing along the Li ϕ binary and negligible ternary excess terms. Parameters for the transformation of Mo₂O₆ from the MoO₃ structure to the hypothetical brannerite structure are estd. to be: $\Delta H = 10.0$ kJ/mol Mo₂O₆, $\Delta V^\circ = 7.65$ cm³/mol. Both the MnV₂O₆-LiMoVO₆ system studied here and the MgV₂O₆-LiMoVO₆ system studied previously show pos. heats of mixing at MnV₂O₆- or MgV₂O₆-rich compns. and neg. heats of mixing at LiMoVO₆-rich

($\Delta_{\text{mix}} H$)

C.A. 1989, 111, n10

comps. In each case, a linear correlation of the enthalpy interaction parameter, λ_H , and the vol. interaction parameter, λ_V , is obsd. Both systems show that pos. heats of mixing correlate with neg. vols. of mixing and neg. heats of mixing correlate with pos. vols. of mixing, but the MgLi correlation has a steeper slope than that for MnLi. This rather unusual but systematic behavior thus persists in several systems with brannerite structure.

LiVMoO_x

1989

24 Б3029. Термодинамические свойства поливанада-
атомолибдата лития / Волков В. Л., Захарова Г. С.
// Изв. АН СССР. Неорганич. матер.— 1989.— 25, № 8.
С. 1360—1362.— Рус.

Для интервала т-р 295—343К определены зависимо-
сти $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\Delta \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$ как $f(T, n \text{H}_2\text{O})$ соединения
 $\text{Li}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{—O}_{51\pm y}n\text{H}_2\text{O}$, где $0 \leq x \leq 3$. Величины
 $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ поливанадаатомолибдата лития слож-
ным образом зависят от содержания молибдена и воды
в соединении. При $x=0,5$ обнаружен экстремум $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$
и $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, при $x=2$ —только увеличение $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$, что
объясняется электронными и структурными изменения-
ми фазы. Резюме

$T_m, H-H_0,$
 $\Delta H_m, \Delta H_f$

х. 1989, № 24

$\text{Li V Mo}_x \text{O}_3$

1989

111: 203136g Thermodynamic properties of lithium vanadomolybdate. Volkov, V. L.; Zakharova, G. S. (Inst. Khim., Sverdlovsk, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1989, 25(8), 1360-2 (Russ.). Temp. and concn. dependences over the 295-343 K temp. range were measured for the partial pressure ($\log P_{\text{H}_2\text{O}}$) and partial enthalpy ($\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$) of $\text{Li}_2\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, with $x = 0, 0.5, 1, 2$, and 3 and n varying between 5 and 20. For $x = 0.5$, extrema were noted in both $\log P_{\text{H}_2\text{O}}$ and for $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$. The extrema in the vapor pressure curves are explained by electronic and structural changes.

(ΔH)

C.A. 1989, 111, N 22



1989

Volkov V. L.,
Zakharova G. S.

(Kp, 4G) Zh. Obshch. Khim. 1989,
59 (8), 1780-5.

(cer. ● Na_2VMoO_x ; I)

LiVO_3

1990

10 E539. Фазовые переходы в некоторых метаванадатах и метафосфатах одновалентных элементов / Дудник Е. Ф., Синякова Р. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ.—1990.— 54, № 4.— С. 714—716

Оптическим методом и ДТА установлены структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах MVO_3 и MPO_3 , где $\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$. Резюме

T_{t2}

(49) $\text{NaVO}_3, \text{KVO}_3, \text{RbVO}_3, \text{CsVO}_3,$
 $\text{LiPO}_3, \text{NaPO}_3, \text{KPO}_3, \text{RbPO}_3,$
 CsPO_3

ср. 1990, № 10

Lix Val5

1991

Gavriluk V.I., Plachot-
nik V.N.,

Intern. Symposium on
($\Delta f, \Delta H$) Calorimetry, Moscow,
23-28 June 1991, Abst-
racts, 86.

86

LiVO_2

1992

117: 60994w Phase transition in lithium vanadium oxide (LiVO_2). Kimishima, Y.; Tsuchiya, M.; Tomimoto, K.; Akimitsu, J. (Fac. Eng., Yokohama Natl. Univ., Yokohama, Japan 240). *J. Magn. Magn. Mater.* 1992, 104-107 (Proc. Int. Conf. Magn., 1991, Pt. 2), 779-80 (Eng). The magnetic susceptibility χ and sp. heat C_p were measured for the two-dimensional triangular antiferromagnet LiVO_2 . The phase transition was obsd. between $T_{\text{down}} = 450$ K and $T_{\text{up}} = 485$ K in the χ -result. The χ showed a reproducible thermal hysteresis between T_{down} and T_{up} . The entropy change around T_{up} was estd. as about 11 J/K mol from the C_p -result. By using the cation-exchange chromatog., it was indicated that the chem. formula of the measured sample was $\text{Li}_{0.84}\text{VO}_2$.

(T_2).

C. A. 1992, 117, N 6

LiVO₃

1992

119: 147623q Thermodynamic properties of lithium metavanadate by calcium fluoride galvanic cell. Parikh, K. J.; Rajagopalan, K. V.; Kalyanaraman, R.; Sundaresan, M. (Anal. Chem. Div., Bhabha At. Res. Cent., Bombay, 400 085 India). *J. Electrochem. Soc. India* 1992, 41(1), 39-42 (Eng). The emf. measurements at 600-1000 K were used to det. the free energy formation of LiVO₃ as a function of temp. and the std. heat of formation at 298 K was derived.

(ΔfH)

C.A. 1993, 119, N14

LiVO_3

1993

УДК 537.874.01 Б2021. Структурные аспекты кристаллографического-магнитного перехода у LiVO_3 около 140 К. Structural aspects of the crystallographic-magnetic transition in LaVO_3 around 140 K /Bordet P., Chaillout C., Marezio M., Huang Q., Santoro A., Cheong S.-W., Takagi H., Oglesby C. S., Batlogg B. //16th Congr. Int. Union Crystallogr., Beijing, 21—29 Aug., 1993: IUCr: Collect. Abstr. —Beijing, 1993. —С. PS—10.03.07. —Англ.

(Γ_2)

X. 1994, N1

$\text{Li}_{0.8}\text{VO}_2$

1993

2 Б2032. Структурные изменения в монокристаллах $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ ($x \sim 0,2$). Structural change in $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ ($x \approx 0.2$) single crystals /Imai K., Koike M., Sawa H., Takei H. //J. solid state chem. .—1993 .—102 ,№ 1 .—С. 277—280 .—Англ. ;рез. англ.

Методом высокотемпературной рентгенографии (камера прецессии, λMo), ДТА и ТГА установлено, что монокристаллы $\text{Li}_{0.8}\text{VO}_2$ (I), полученные из р-ра в расплаве $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$ при 500 К испытывают полиморфный переход, связанный с разупорядочением тримеров из V^{3+} в плоских сетках (001) и переходом к истинной структуре типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$. При охлаждении переход наблюдается при ~ 450 К. Одновременно наблюдается частичное диспропорционирование кристаллов по схеме $1 \rightarrow 0,6\text{LiVO}_2 + 0,2\text{LiV}_2\text{O}_4$. Последняя фаза имеет структуру шпинели с a 8,25 Å.

М. Б. Варфоломеев

(Т2)

Х. 1994, № 2

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1993

1) 13 Б3043. Фазовые переходы в $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Phase transition in $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ /Katzke H., Depmeier W. //16th Congr. Int. Union Crystallogr., Beijing, 21—29 Aug., 1993: IUCrXVI: Collect. Abstr. — Beijing, 1993. — С. PS—21.03.30. — Англ.

Бронзы ф-лы $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ получены электрохим. интеркаляцией ионов Li^+ в матрицу V_2O_5 из водн. р-ров Li^+ . Конечные результаты в определенных аспектах отличаются от данных по хим. или термич. интеркаляции. В результате контролируемых фазовых переходов идентифицирована новая ромбич. бронза $\xi\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Теор. модель основана на отталкивающих вз-виях $\text{O}\dots\text{O}$, к-ра может объяснить укорочение расстояния связей вдоль осей а.

И. С. Шаплыгин

(Tr)



X. 1994, N 13

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1993

6 Б3065. Фазовые переходы в $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Phase transitions in $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ /Katzke H., Depmeier W. //16th Congr., Int. Union Crystallogr., Beijing, 21—29 Aug., 1993: IUGrXVI: Collect. Abstr. —Beijing, 1993. —С. PS—21.03.28. —Англ.

(T_{±2})

X. 1994, № 6

Ванадаты
щелочных
металлов

1993

18 ВЗ. Механохимический синтез ванадатов щелочных металлов / Молчанов В. В., Максимов Г. М., Плясова Л. М., Тойдин В. В., Кожевников И. В. // Неорг. матер. .— 1993. — 29, № 4 .— С. 555—558 .— Рус.

X, 1993, N. 18

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1994

4 БЗ017. Термодинамика соединений внедрения лития в пентаоксид ванадия /Гаврилюк В. И., Плахотник В. Н. //Ж. физ. химии .—1994 .—68 ,№ 8 .—С. 1373—1376 .—Рус.

Методом измерения э. д. с. гальванич. элемента в интервале 283—323 К исследованы термодинамич. св-ва соединения внедрения $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ и предложена модель, объясняющая полученные результаты.

(Δf)

X.1995, №4

⁴
Li_xV₂O₅

1994

122: 116286q Thermodynamics of intercalation compounds of lithium in vanadium pentoxide. Gavriyuk, V. I.; Plakhotnik, V. N. (Dnepropetr. Inst. Iuzh. Transp., Ukraine). *Zh. Fiz. Khim.* 1994, 68(8), 1373-6 (Russ). Emf. measurements at 283-323 K were used to det. the heats and entropies of formation of Li_xV₂O₅ and a model based on the results is proposed.

($\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$)

C.A. 1995, 122, N10

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1994

12 Б318 ДЕП. Термодинамика стеклообразных соединений внедрения $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. II. Математическая модель / Гаврилюк В. И.; Днепропетр. гос. техн. ун-т ж.-д. трансп. — Днепропетровск, 1994. — 7 с. : ил. — Рус. — Деп. в ГНТБ Украины 14.12.94, № 2433—Ук94

На основе результатов исследования термодинамики внедрения лития в стеклообразный пентаоксид ванадия из органического электролита предложена математическая модель, которая описывает равновесное размещение лития в стеклообразном $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, и на основе которой результаты расчетов термодинамических параметров удовлетворительно согласуются с экспериментом. Сообщ. I см. пред. реферат.

термодинам.

Х. 1995, № 12

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

1994

12 Б317 д.ш. Термодинамика стеклообразных соединений внедрения $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Экспериментальные результаты / Гаврилюк В. И.; Днепропетр. гос. техн. ун-т ж.-д. трансп. — Днепропетровск, 1994. — 6 с. : ил. — Рус. — Деп. в ГНТБ Украины 14.12.94, № 2432—Ук94

Методом измерения ЭДС гальванического элемента исследована термодинамика внедрения лития в стеклообразный пентаоксид ванадия из органического электролита. Монотонное изменение относительных парциальных мольных значений свободной энергии Гиббса и энтальпии лития в $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 (0 < x \leq 1)$ объяснено отсутствием явно выраженных процессов упорядочения в соединении при этих составах.

термодинам.

X. 1995, N 12

LiNiVO_4

1994

Gonzalez C., Gai-
tan M., et al.

супер-
мупа

J. Mater. Sci. 1994.
29, N 13. C. 3458-3460.

(cell. $\bullet$ LiCoVO_4 ; I)

LiCoVO_4

1994

9 Б2033. **Строение и магнитные свойства шпинелей LiMVO_4 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Structure and magnetic properties of LiMVO_4 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) spinels** /Gonzalez C., Gaitan M., Lopez M. L., Veiga M. L., Saez — Puche R., Pico C. //J. Mater. Sci. .—1994 .—29 ,№ 13 .—С. 3458—3460 .—Англ.

структура

Соединения LiCoVO_4 (I), LiNiVO_4 (II) и LiCuVO_4 (III) получены отжигом при 803 К в течение нескольких дней соотв-щих смесей Li_2CO_3 , CoCO_3 , NiCO_3 , CuO и V_2O_5 . Для I и II проведено уточнение строения методом Ритвельда по рентгенодифракц. данным, параметры кубич. элементарных ячеек составили 8,279 и 8,216 А, соотв. Для I атомы Co и Li занимают частную позицию $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ (ф. гр. $Fd3m$, Z 8, R, 3,52%, для II атомы Li и Ni также статистически занимают эту же октаэдрич. позицию. Для I—III проведены измерения магн. восприимчивости в диапазоне т-р 4,2—300 К, для III обнаружен минимум при 30 К. Для III основным межионным взаимодействием является взаимодействие между двумя атомами Cu различных рядов октаэдров структуры в плоскости ab, что приводит к двумерной антиферромагнитной корреляции ниже 30 К.

В. П. Сиротинкин

(+2)

X. 1995, N 9

LiNiVO_4 , LiCuVO_4



LiCoVO_4

1994

Gonzalez C.,
Gaitan M. et al.

сверх-
мупа

J. Mater. Sci. 1994.
29, N 13, C. 3458-3460.

(сер. LiCoVO_4 ; I)

LiVO_3

1994

122: 65653x Thermochemistry of new complex oxides of the series A(II)B(V)UO_6 . Karyakin, N. V.; Chernorukov, N. G.; Suleimanov, E. V.; Nekrasov, N. A. (Russia). *Radiokhimiya* 1994, 36(3), 214-15 (Russ). The std. heats of formation of mineral-forming complex oxides LiVO_6 , NaNbUO_6 , and RbTaUO_6 were detd. exptl. by using adiabatic calorimetry and x-ray anal.

$(\Delta_f H^\circ)$ $\text{NaNbUO}_6, \text{RbTaUO}_6$
(+2) XI



C. A. 1995, 122, N 6

LiVO_2

Li W., Reimers J. N.,
et al.

1994

ссылок-
мұра

Phys. Rev. B. 1994.
49, N 2. C. 826-831.

(ссылка ● LiTiO_2 ; I)

1995

F: Li_{0.8}VO₂

P: I

4B227. Анализ сверхструктуры монокристаллов Li[0,8]VO[2]. Superstructure analyses on single crystals of Li[0,8]VO[2] / Imai K., Sawa H., Koike M., Hasegawa M., Takei H. // J. Solid State Chem. 1995. - 114, N 1. - С. 184-189. - Англ.

Монокристаллы Li[0,8]VO[2], полученные из раствора расплава LiBO[2]-Li[2]O при охлаждении от 1100 до 700 °С, исследованы при комнатной температуре и при 573К методами EXAFS, а также с помощью прецессионной камеры Бюргера. В плоскости ab структуры Li[0,8]VO[2] обнаружены кластеры из ионов V в виде треугольной формы тримеров (2 кратчайших расстояния между атомами V составляют 2,562 Å, 4 более удаленных атома V находятся на расстоянии 3,021 Å), ионы V смещены на 0,160 Å относительно исходных позиций, установленных без учета наличия кластеров. Сверхструктура вдоль оси c, обусловленная упорядоченным расположением кластерных слоев из ионов V по типу рамзанта, проанализирована с использованием функции периодичности распределения интенсивности отражений.

X. 1996, N 4

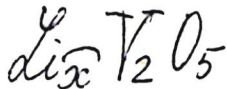
LiVO₃

1995

123: 125963f Raman spectroscopic study of LiVO₃ and LiV=O₃•2H₂O. Tang, S. H.; Shen, Z. X.; Ong, C. W.; Kuok, M. H. (Department of Physics, National University of Singapore, Lower Kent Ridge Road, Singapore, Singapore 0511). *J. Mol. Struct.* 1995, 354(1), 29-35 (Eng). The Raman spectra of Li metavanadate, LiVO₃, were recorded in the temp. range 300-10K. A phase transition was obsd. at ~70K. A soft mode was found for the room temp. phase at 55cm⁻¹, while at least two soft modes were obsd. for the low temp. phase at 213 and 289cm⁻¹ resp. The hydrated samples LiVO₃•2H₂O were also studied. The samples grown from supersatd. aq. solns. contained only H₂O mols. adsorbed on the crystal surface and these can be eliminated by heating to 70°, while the samples grown from unsatd. soln. have H₂O mols. inside the sample as well as on the surface, and a higher temp. of 130° is needed to release the internal H₂O. The hydrated samples may transform to LiVO₃ through an intermediate phase.

(CKP, T₁₂)

C. A. 1995, 123, N10



1996

7Б350. Синтез и свойства соединений внедрения $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Синтез і властивості сполук проникнення $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ / Гаврилюк В. І., Плахотнік В. М. // 14 Укр. конф. з неорган. хімії, Київ, 10—12 вересня, 1996: Тези доповідей .— Київ, 1996 .— С. 173 .— Укр.

схем
и

св-ва

Х. 1997, IV 7

1996

LiCeVO_4

Yamaguchi Masa-
aki, Furuta Tomoki
et al.

Cp, T_{tr} J. Phys. Soc. Jap. 1996,
65, N9.C. 2998-3006.

(see $\bullet$ CeWO_4 ; I)

LiVO_2

1997

127: 154166m Phase transition in LiVO_2 studied by near-edge x-ray-absorption spectroscopy. Pen, H. F.; Tjeng, L. H.; Pellegrin, E.; de Groot, F. M. F.; Sawatzky, G. A.; van Veenendaal, M. A.; Chen, C. T. (Laboratory of Solid State Physics, Materials Science Centre, University of Groningen, 9747 AG Groningen, Neth.). *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1997, 55(23), 15500-15505 (Eng), American Physical Society. The authors present temp.-dependent V-2p and O-1s x-ray absorption spectra of LiVO_2 . The aim of this study is to monitor changes in electronic structure on going through the phase transition. The spectral changes turn out to be very small: the V-3d-O-2p hybridization does not change considerably, and the symmetry of the V-ion ground state (high-spin 3T_1) is retained. To explain results, together with the anomalously low magnetic susceptibility below the transition temp., the authors propose a model in which a 3-orbital sublattice is formed in the $\text{V}(111)$ planes, which results in a total singlet state.

(T₂)

C. A. 1997, 127, N 11

LiV₂O₄

1999

130: 201472g Specific heat (1.2–108 K) and thermal expansion (4.4–297 K) measurements of the 3d heavy-fermion compound LiV₂O₄. Johnston, D. C.; Swenson, C. A.; Kondo, S. (Ames Laboratory and Department of Physics and Astronomy, Iowa State University, Ames, IA 50011 USA). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1999, 59(4), 2627–2641 (Eng), American Physical Society. Sp. heat $C_p(T)$ measurements of the heavy-fermion normal-spinel structure compd. LiV₂O₄ were carried out using a heat-pulse calorimeter over the temp. T range from 1.2 to 108 K. The electronic sp. heat $C_e(T)$ of LiV₂O₄ is extd. from the $C_p(T)$ data using the lattice contribution obtained for LiTi₂O₄, a superconductor with $T_c = 11.8$ K. The electronic sp. heat coeff. $\gamma(T) = C_e(T)/T$ of LiV₂O₄ is found to be 0.42 and 0.43 J/mol K² at $T = 1$ K for two different high-magnetic-purity samples. $\gamma(T)$ decreases rapidly with increasing temp. from 4 to 30 K and then decreases much more slowly from 0.13 J/mol K² at 30 K to 0.08 J/mol K² at 108 K. The $C_e(T)$ of the first of the above two LiV₂O₄ samples is compared with theor. predictions for the spin $S = 1/2$ Kondo model, a generic Fermi liq. model.

(C_p)

1.2–108 K

C.A. 1999, 130, N15

and an antiferromagnetically coupled quantum-disordered metal. Each of these theories can adequately describe the T dependence of C_v in the Fermi liq. regime at low ($\sim 1-10$ K) temps., consistently yielding a large extrapolated $\gamma(0) = 428(3)$ mJ/mol K². However, none of these theories describes $C_v(T)$ from ~ 10 K to 108 K. Our $C_v(T)$ data are also in severe disagreement with the magnetic sp. heat of the spin $S = 1/2$ Heisenberg model, calcd. above ~ 40 K for the V sublattice of the spinel structure. Thermal expansion measurements of LiV_2O_4 were carried out from 4.4 to 297 K using a differential capacitance dilatometer. Strong increases in the thermal expansion coeff. and Gruneisen parameter Γ are found below ~ 20 K, confirming the results of Chmaissem et al. [Phys. Rev. Lett. 79, 4866 (1997)] obtained using neutron diffraction. We est. $\Gamma(0) \approx 11.4$, which is intermediate between those of conventional metals and f -electron heavy-fermion compds.

$\text{Li}_2\text{V}_5\text{O}_{13,5}$
(Li-V-бронзы)

$\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$
($0,7 \leq x \leq 1$)

Мамоев Д.З., к.дис., автор.
физ.-хим. взаимодействие оксидов
V и Mo с галлиями цел. металлов

(руж. Гасаналиев А.М., Тажатеева Б.Ю.,
(Дагестанский гос. ун-т)

Есть оригинал!

(также: Вестник ДНЦ РАН, 2000, №6, с. 82-86)

$\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$

2001

meppay - cb - bc,
T₂

135: 265895h Magnetic and thermodynamic properties of $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$. A two-dimensional $S = 1/2$ frustrated antiferromagnet on a square lattice. Melzi, R.; Aldrovandi, S.; Tedoldi, F.; Carretta, P.; Millet, P.; Mila, F. (Dipartimento di Fisica "A. Volta" e Unità INFM di Pavia, 27100 Pavia, Italy). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2001; 64(2), 024409/1-024409/10 (Eng), American Physical Society. NMR, muon spin rotation (μSR), magnetization, and specific-heat measurements in $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ powders and single crystals are reported. Specific-heat and magnetization measurements evidence that $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ is a two-dimensional $S = 1/2$ frustrated antiferromagnet on a square lattice.

C. A. 2001, 135, N18.

VOSiO_4 is a frustrated 2D $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnet on a square lattice with a superexchange coupling J_1 , along the sides of the square, almost equal to J_2 , the one along the diagonal ($J_2/J_1 = 1.1 \pm 0.1$ with $J_2 + J_1 = 8.2 \pm 1$ K). At $T_c \approx 2.8$ K a phase transition to a low-temp. collinear order is obsd. T_c and the sublattice magnetization, derived from NMR and μSR , were found practically independent on the magnetic field intensity up to 9 T. The crit. exponent of the sublattice magnetization was estd. $\beta \approx 0.235$, nearly coincident with the one predicted for a 2D XY system on a finite size. The different magnetic properties found above and below T_c are assocd. with the modifications in the spin Hamiltonian arising from a structural distortion occurring just above T_c .

F: Li-V-Sn, LiV₂Sn, Li₁₁V₃Sn₄

P: $\bar{1}$ =

04.13-19Б3.44. Взаимодействие компонентов в системе Li-V-Sn при 470 К. Interaction of the components in Li-V-Sn system at 470 K / Azarska O., Pa V. // Pol. J. Chem. - 2003. - 77, N 8. - С. 1027-1031. - Англ. Методом РФА исследовано изотермическое сечение системы Li-V-Sn при 470 К. Установлена область несмешивания, которая распространяется в тройной сист примерно до 12 ат.% Sn. Получены две тройные фазы Li_[11]V_[3]Sn_[4] и LiV_[2] твердые растворы на основе бинарных соединений. Определены кристаллически структуры для обеих тройных фаз. Найдено, что Li_[11]V_[3]Sn_[4] является сверхструктурой по отношению к бинарному соединению Li_[13]Sn_[5], а LiV_[2] кристаллизуется в структуру типа BiF_[3]. Растворимость третьего компонент бинарных соединениях составляет менее 10 ат.%. Библ. 6.